http://rcin.org.pl

A-21-7
K-g-156
K-g-158

Marek Łuszczyk

# RÓWNOWAGA CIECZ-CIECZ-PARA W OTOCZENIU PUNKTU KRYTYCZNEGO MIESZALNOŚCI

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN
F-B.297/1992
60000000000682

Praca doktorska

wykonana w Instytucie Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk

Promotor: Prof. dr hab. S. Malanowski

Warszawa 1992

http://rcin.org.pl

Instytut Chemii Fizycznej • P.A.N. •
Biblioteka
B 297/92

http://rcin.org.pl

**Mojej Żonie**

**za okazaną pomoc i cierpliwość**

http://rcin.org.pl

## SPIS TREŚCI





http://rcin.org.pl

http://rcin.org.pl

# I WPROWADZENIE

W literaturze światowej dotyczącej termodynamiki roztworów można znaleźć informacje o ponad tysiącu układów dwu- i trójskładnikowych wykazujących ograniczoną wzajemną rozpuszczalność. W większości są one jednak mało precyzyjne, uzyskane bez zwracania uwagi na dokładność pomiaru parametrów, czystość stosowanych substancji i.t.d. W rezultacie informacje o tym samym układzie mogą różnić się znacznie w zależności od źródła. Klasycznym przykładem jest układ {metanol(1) + cykloheksan(2)}, dla którego podawana temperatura krytyczna mieszalności różni się o kilkadziesiąt stopni. Danych podających np. precyzyjne temperatury krytyczne rozpuszczalności czy też składy krytyczne jest znacznie mniej. Ich liczba zawiera się w granicy kilkudziesięciu, natomiast danych dotyczących innych wielkości termodynamicznych, właściwości optycznych, elektrycznych, akustycznych i innych danych fizykochemicznych ogranicza się do kilkunastu układów dwuskładnikowych, w których przeważająca liczba to układy wodne.

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania w badaniach układów wykazujących niemieszalność. Wynika to z zapotrzebowania technologów (zwłaszcza dla układów wodnych ze względu na ochronę środowiska), rozwoju technologicznego pozwalającego mierzyć szybciej i z większą dokładnością, powstawania nowych teorii stanu ciekłego i roztworów, które wymagają weryfikacji doświadczalnej.

Na tym tle badania równowag fazowych, a zwłaszcza równowag ciecz-ciecz-para w otoczeniu punktu krytycznego mieszalności, są rzadkością. Przyczyną tego jest najprawdopodobniej czasochłonność takich pomiarów. Układ, w którym współistnieją trzy fazy jednocześnie, ze swej natury długo dochodzi do stanu równowagi termodynamicznej. Stąd wynika konieczność utrzymywania stabilnej i dokładnie zdefiniowanej temperatury przez dłuższe okresy czasu, co jeszcze do niedawna nie było łatwe. Rozwój elektroniki pozwolił na budowę kontrolerów temperatury, termometrów cyfrowych i.t.d., co ułatwia prowadzenie długich doświadczeń.



http://rcin.org.pl

Punkt krytyczny, jako zjawisko przejścia pary w równowadze z cieczą w gaz, został zaobserwowany już w ubiegłym wieku. (Stanley 1971, Sengers i Levelt-Sengers, 1978) Istnienie punktu krytycznego mieszalności w dwuskładnikowych układach ciekłych zostało stwierdzone doświadczalnie przez Alexeva już w 1886 roku. Van der Waals w swojej pracy doktorskiej założył ciągłość między stanem ciekłym i gazowym i przedstawił równanie stanu, którego forma matematyczna przewiduje występowanie punktu krytycznego czyli spełnienie warunku $dP/dV=0$. Odkrycie przejścia lambda w ciele stałym i podobnego mu przy przejściu helu w stan nadciekły z jednej strony, a ukazanie się prac teoretycznych Osangera nad modelem Isinga - z drugiej - wzmogły zainteresowanie punktami krytycznymi. Ponadto zwrócono uwagę na analogie pomiędzy przejściami fazowymi i ich punktami krytycznymi występującymi w ciałach stałych i w cieczach.

Dotychczasowy kierunek badań równowag fazowych w aspekcie osobliwości punktu krytycznego, zarówno eksperymentalny jak i teoretyczny, koncentrował się na układach jednoskładnikowych oraz dwuskładnikowych w pobliżu ich lini pseudokrytycznych. Lata ostatnie przyniosły kilka prac dotyczących zachowań się układów dwuskładnikowych w pobliżu krytycznej temperatury mieszalności, lecz w dalszym ciągu brak jest dokładnych danych o równowagach ciecz-ciecz-para z tego rejonu, które byłyby w stanie zweryfikować przewidywania teoretyczne. Co prawda, zasadność weryfikacji osiągnięć teoretycznych metodami doświadczalnymi jest poddawana w wątpliwość (Levelt-Sengers, 1983). Niemniej, chęć empirycznego sprawdzenia przewidywań teoretycznych wymusza stosowanie coraz bardziej wyrafinowanych metod.



http://rcin.org.pl

## II CEL PRACY

Celem pracy była próba stworzenia konsystentnego opisu termodynamicznego zjawiska rozpuszczalności ciekłych układów dwuskładnikowych w bezpośrednim otoczeniu górnego punktu krytycznego mieszalności. Wobec braku w literaturze dokładnych danych o równowadze ciecz-ciecz-para zbudowano stanowisko do pomiarów prężności par metodą statyczną nad roztworem tworzącym dwie fazy ciekłe oraz zbadano wybrany układ. Na tej podstawie, oraz wykonując badania dodatkowe dokonano próby konsystentnego opisu układu.



http://rcin.org.pl

# III PODSTAWY TERMODYNAMIKI ROZTWOROW O OGRANICZONEJ MIESZALNOŚCI

Szczegółowy opis termodynamiki roztworów można znaleźć w wielu monografiach, podręcznikach akademickich i specjalistycznych (na przykład: McGlashan, 1979; Rowlinson i Swinton, 1982; Prausnitz i wsp. 1986; Malanowski i Anderko, 1991). Pojęcia stosowane w tej pracy, takie jak molowe wielkości cząstkowe, funkcje nadmiarowe i mieszania, współczynniki aktywności i.t.d. nie będą dyskutowane. Ich definicje i zależności można znaleźć, w formie bardzo skondensowanej, w wielu pracach doktorskich dotyczących termodynamiki roztworów (ostatnio Antosik, 1991).

W rozdziale tym przedstawione zostały w sposób skrótowy termodynamikę (w ujęciu klasycznym) roztworów dwuskładnikowych posiadających na tyle duże odchylenia od doskonałości, że prowadzą one do rozpadu homogenicznego roztworu na dwie fazy.

## III.1. KLASYFIKACJA UKŁADÓW NIEMIESZAJĄCYCH SIĘ.

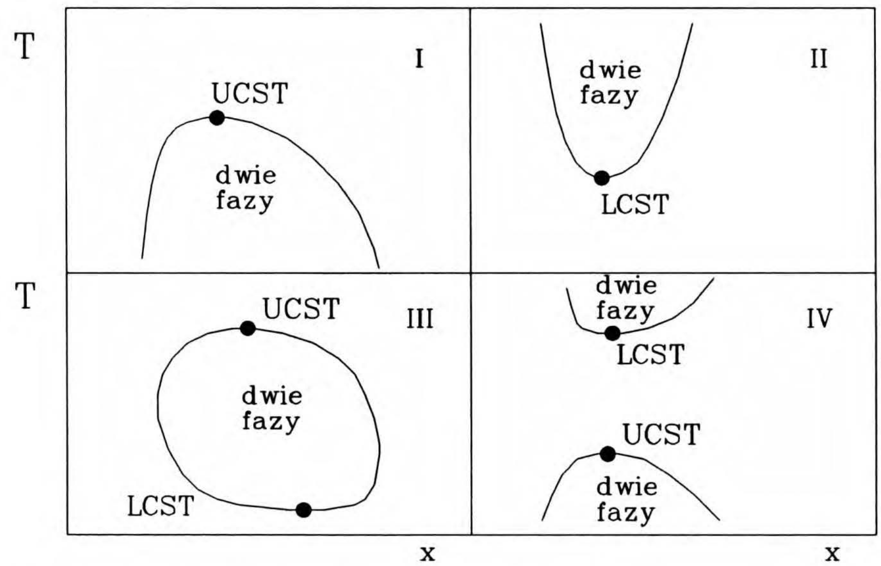
Ze zjawiskiem niemieszania się dwóch cieczy spotykamy się bardzo często. W przybliżeniu zerowym (Eckert, 1976) zjawisko to tłumaczy się tym, że cząsteczki tego samego rodzaju oddziałują ze sobą mocniej niż z cząsteczkami drugiego rodzaju, co powoduje, że w pewnych zakresach parametrów P,T,$\underline{x}$ istnieją dwie fazy ciekłe.

Na rysunku III-1 przedstawione są schematycznie podstawowe typy rówmowag fazowych ciecz-ciecz (tzw. luki mieszalności) w układach dwuskładnikowych znajdujące się pod stałym ciśnieniem. Najczęściej spotykanym typem jest typ I. Krzywa współistnienia zamknięta jest, w miarę wzrostu temperatury, górną temperaturą krytyczną mieszalności (ang. UCST), natomiast obniżanie temperatury powoduje wypadanie fazy stałej w postaci roztworu stałego, eutektyku czy też składnika czystego. Mechanizm powstawania drugiej fazy ciekłej jest tłumaczony tym, że poniżej UCST oddziaływania pomiędzy cząsteczkami tego samego rodzaju przewa-



http://rcin.org.pl

żają nad czynnikiem entropowym przeciwdziałającemu tym oddziaływaniom.




Rys III-1. Podstawowe typy równowag ciecz-ciecz. (Schematycznie)

Typ II, spotykany bardzo często w układach wodnych, posiada dolny punkt krytyczny (ang. LCST). Hirschfelder, Stevenson i Eyring (1937) pierwsi postawili hipotezę, że ten typ równowagi jest wynikiem istnienia silnych oddziaływań specyficznych np. typu wiązania wodorowego. W niższych temperaturach cząsteczki różnego rodzaju silnie oddziałują ze sobą właśnie poprzez te wiązania powodując wymieszanie cieczy. W miarę wzrostu temperatury w pierwszej kolejności zrywane są te wiązania i znaczenia nabierają oddziaływania van der Waalsa molekuł podobnych. Dalszy wzrost temperatury powoduje nałożenie się równowagi ciecz-ciecz na linię krytyczną przejścia ciecz-gaz. Według Rowlinsona (1969) układy takie należą do III typu jego klasyfikacji wysokociśnieniowych równowag fazowych.

Układ {nikotyna(1) + woda(2)} jest klasycznym przykładem równowagi typu III. Oba mechanizmy podane wyżej występują w tym przypadku. Najczęściej skład krytyczny UCST jest przesunięty względem LCST jak jest uwidocznione na rysunku. Wynika to najprawdopodobniej z różnicy między oboma mechanizmami rozwarstwienia. Z hipotezy Hirschfeldera wynika również wniosek, że pewnego rodzaju cząsteczki oddziałują ze sobą przy pomocy przynajmniej dwóch rodzajów sił, z których jedna jest silnie specyficzna i skierowana w wybranym kierunku względem geometri cząsteczki.

Typ IV spotykany jest pod wysokimi ciśnieniami. Przegląd tego typu



http://rcin.org.pl

równowag przedstawiony jest w pracach Schneidera (1972, 1978). Zachowanie takie wykazuje np. układ {butanol-2(1) + woda(2)} (Moriyoshi i wsp, 1975) czy też roztwory polimerów w niektórych niskocząsteczkowych węglowodorach ({polistyren(1) + cykloheksan(2)}, Freeman i Rowlinson, 1960) czy rozpuszczalnikach ({polistyren(1) + aceton(2)}, Szydłowski i Van Hook, 1991).

W przeglądowej pracy Sørensena i wsp. (1979) występuje, jako osobna grupa, tzw. luka wstęgowa, dla której obszar niemieszalności rozciąga się od równowagi ciecz-ciało stałe aż do linii krytycznej przejścia ciecz-gaz. W układach tych nie występuje punkt krytyczny mieszalności i dlatego ten typ luki nie jest dyskutowany w niniejszej pracy.

## III-2 TERMODYNAMIKA UKŁADÓW Z LUKĄ MIESZALNOŚCI

Rozpatrując układ wykazujący ograniczoną mieszalność w warunkach izotermiczno-izobarycznych przebieg funkcji mieszania Gibbsa $G^M$ w funkcji składu ma analogiczny kształt jak funkcja Helmholtza dla układu jednoskładnikowego w funkcji objętości (np. Rowlinson i Swinton, 1982), W obu przypadkach krzywa jest wklęsła. Należy podkreślić, że funkcja Gibbsa (G) układu wieloskładnikowego w przestrzeni parametrów P i T jest funkcją wypukłą, analogicznie jak dla uładu jednoskładnikowego. Wklęsłość funkcji jest warunkiem stabilności materiałowej, która obok stabilności termicznej i mechanicznej warunkuje obecność fazy homegenicznej. Na rysunku III-2 przedstawiony jest (schematycznie) przebieg funkcji $G^M$ dla krytycznej temperatury rozpuszczalności $T_c$ oraz dla temperatur powyżej i poniżej $T_c$. Dla temperatury $T<T_c$ linia styczna wyznacza składy równowagowe współistniejących faz. Z rozważań termodynamiki wiemy, że fazy znajdują się w równowadze gdy potencjały chemiczne składników w poszczególnych fazach są sobie równe. Jeśli dla roztworu dwuskładnikowego potencjały te przedstawimy w postaci:

$$\mu_1 = g - x_2(\partial g/\partial x_2)_{P,T} \qquad \text{III-1}$$

$$\mu_2 = g + x_1(\partial g/\partial x_2)_{P,T} \qquad \text{III-2}$$

gdzie $g=G^E/RT$, to po odpowiednim przekształceniu i oznaczeniu poszczególnych faz ' i '' oraz odjęciu stronami powstałych równań uzyskujemy:



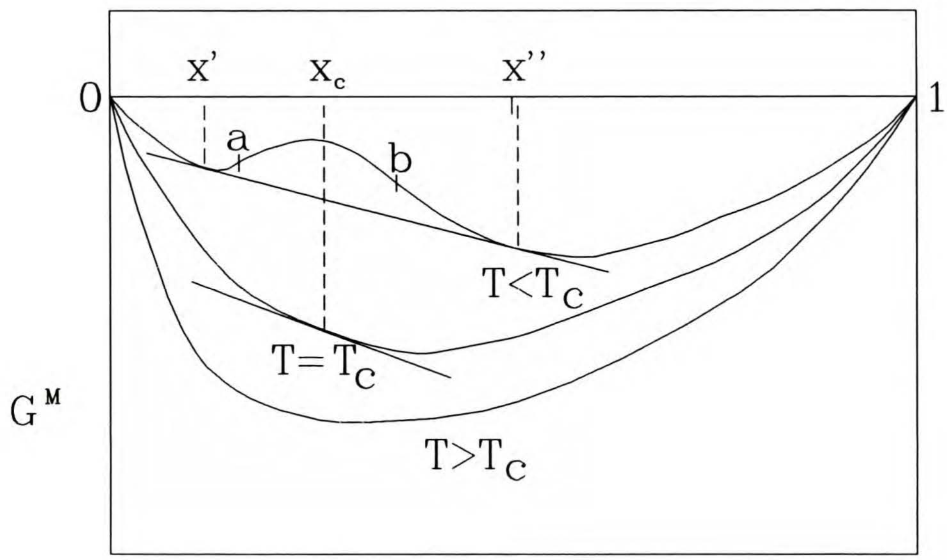
http://rcin.org.pl

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x_2}\right)'_{P,T} = \left(\frac{\partial g}{\partial x_2}\right)''_{P,T} \qquad \text{III-3}$$

Jest to termodynamiczne przedstawienie warunku równowagi fazowej. Można wykazać, że warunek ten jest równoważny równości aktywności składnika *i* w każdej fazie:

$$x'_i \gamma'_i = x''_i \gamma''_i \qquad \text{III-4}$$

gdzie $\gamma_i$ jest współczynnikiem aktywności składnika *i*. Część krzywej zawarta między punktami *a* i *b* przedstawia zakres stężeń, dla których homogeniczna faza jest bezwarunkowo niestabilna, natomiast zawarta między x' i *a* oraz *b* i x'' zakres stężeń metastabilnych.




Rys. III-2. Schematyczny przebieg swobodnej entalpii mieszania dla układu dwuskładnikowego wykazującego niemieszalność.

Aby spełnione były warunki stabilności materiałowej układu homogenicznego druga pochodna funkcji mieszania Gibbsa względem składu musi być dodatnia.

$$\partial^2 G^M/\partial x^2 > 0 \qquad \text{III-5}$$

W miarę obniżania temperatury roztworu o składzie krytycznym, jeśli układ wykazuje tenedencję do rozdzielenia się na dwie fazy, wartość tej pochodnej będzie się zmniejszać, aż w punkcie krytycznym osiągnie zero. Dalsze obniżanie temperatury powoduje, że dla pewnego zakresu stężeń, krzywa $G^M$ staje się wypukła i następuje rozpad na dwie fazy. Dla roztworów rzéczywistych energia mieszania Gibbsa jest sumą dwóch udziałów:



http://rcin.org.pl

energii mieszania roztworów idealnych i nadmiarowej energii Gibbsa ($G^E$). Układy z odpowiednio dużymi, dodatnimi odchyleniami od doskonałości będą wykazywały tendencję do rozpadu na dwie fazy.

Tak więc warunkiem istnienia dwóch faz ciekłych jest aby:

$$\partial^2 G^{id}/\partial x^2 + \partial^2 G^E/\partial x^2 = RT/(x_1 x_2) + \partial^2 G^E/\partial x^2 < 0 \qquad \text{III-6}$$

czyli

$$\partial^2 G^E/\partial x^2 < - RT/(x_1 x_2) < 0 \qquad \text{III-7}$$

Jak powiedziano, w punkcie krytycznym

$$\partial^2 G^{id}/\partial x^2 + \partial^2 G^E/\partial x^2 = 0 \qquad \text{III-8}$$

Najprostrzą formą reprezentacji nadmiarowej energii Gibbsa jest wyrażenie uzyskane na podstwie teorii roztworów regularnych i które może być łatwo wyprowadzone z modelu siatkowego cieczy (Guggenheim, 1952).

$$G^E = A\ RT\ x_1 x_2 \qquad \text{III-9}$$

Z różniczkowania tego równania, na podstawie warunku stanu krytycznego III-8 wynika, że w punkcie krytycznym watrość A wynosi 2. Dla wartości niższych mamy do czynienia z roztworem jednofazowym, a dla wartości wyższych - dwufazowym. Jeśli stała A jest zależna od temperatury, i maleje ze jej wzrostem to mamy do czynienia z górnym punktem krytycznym mieszalności, natomiast w przypadku odwrotnym - z dolnym. Można sobie również wyobrazić temperaturową zależność stałej A w postaci np. paraboli. W tym przypadku może przyjąć dwukrotnie wartość krytyczną i mamy do czynienia z luką zamkniętą. Sczegółowo tzkie zachowanie zostało rozpatrzone przez Buchowskiego (1982) w podręczniku "Chemia fizyczna".

Z rozważań powyższych wynikają dwie ważne konsekwencje. W przypadku górnego punktu krytycznego układ będzie posiadał dodatnią entalpię mieszania i nadmiarową entropię większą niż (-R/2), układy z dolnym punktem krytycznym - odwrotnie - ujemną entalpię mieszania i entropię nadmiarową mniejszą niż (-R/2).

Ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem w układzie dwuskładnikowym jest analogiem ciepła właściwego w stałej objętości układu jednoskładnikowego Na jego wielkość składają sie dwa udziały: pierwszy, związany z poszczególnymi indywiduami tworzącymi roztwór i jego zachowanie jest ciągłe przy przejściu przez punkt krytyczny, oraz drugi, związany ze



http://rcin.org.pl

zmianami stężeń w każdej fazie i różnicy cząstkowych ciepeł molowych. Ten drugi składnik jest różny w układzie jedno- i dwufazowym. Różnica ta, przy założeniu niezerowej wartości czwartej pochodnej $G^M$ względem składu, wynosi:

$$(C_2 - C_1)_P\Big|_c = \frac{3T_c\left(\frac{\partial^2 s}{\partial x^2}\Big|_c\right)^2}{\left(\frac{\partial^4 g}{\partial x^4}\Big|_c\right)} \qquad \text{III-10}$$

Ciepło właściwe oznaczone subskryptem 2 oznacza układ dwufazowy natomiast 1 - jednofazowy; $|_c$ oznacza wartość wpunkcie krytycznym. Jak widać różnica ta ma wartość skończoną. Podobnie wygląda różnica we współczynniku ściśliwości izotermicznej:

$$(\beta_2 - \beta_1)_P\Big|_c = \frac{3\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\Big|_c\right)}{v_c\left(\frac{\partial^4 g}{\partial x^4}\Big|_c\right)} \qquad \text{III-11}$$

oraz dla współczynnika rozszerzalności izobarycznej:

$$(\alpha_2 - \alpha_1)_T\Big|_c = \frac{3\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\Big|_c\right)\left(\frac{\partial^2 s}{\partial x^2}\Big|_c\right)}{v_c\left(\frac{\partial^4 g}{\partial x^4}\Big|_c\right)} \qquad \text{III-12}$$

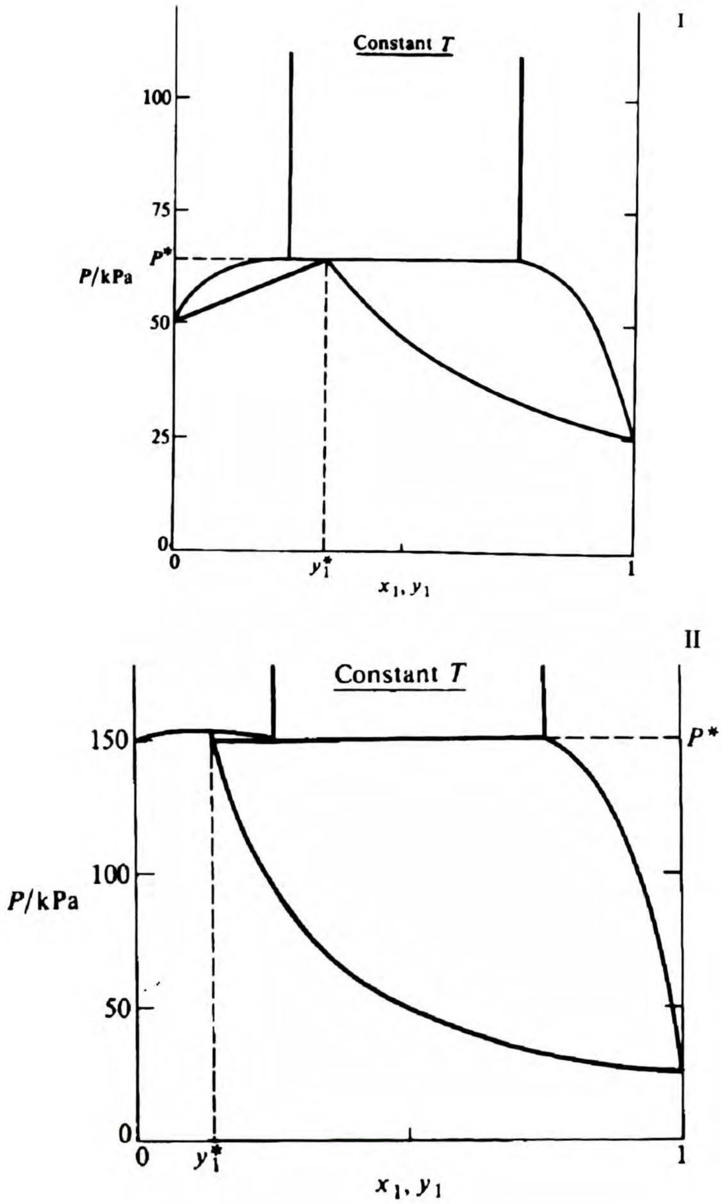
Z powyższych wzorów wynika, że w przypadku ciepła właściwego i współczynnika ściśliwości różnica jest dodatnia, tzn. wielkość w układzie dwufazowym jest większa niż w jednofazowym. Dla współczynnika rozszerzalności zależy ona od znaków drugich pochodnych w liczniku.

Jak wiadomo, na skutek wprowadzenia dodatkowego składnika, w przypadku roztworów punkt krytyczny będzie zależny od ciśnienia, pod którym znajduje się układ. Zależność tę można określić również na podstawie drugich pochodnych objętości i entropii w punkcie krytycznym.

$$\frac{dT_c}{dP} = \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\Big|_c\right) \Big/ \left(\frac{\partial^2 s}{\partial x^2}\Big|_c\right) \qquad \text{III-13}$$



http://rcin.org.pl




Rys. III-3. Przykłady heteroazeotropii pierwszego (I) i drugiego (II) rodzaju (gwiazdka oznacza parametry azeotropu).

## III-3. RÓWNOWAGA CIECZ-CIECZ-PARA

Układy posiadające lukę mieszalności wykazują zjawisko heteroazeotropii. Związane to jest z tym, że wrzący układ nie wykazuje zmiany temperatury wrzenia do czasu zaniku jednej z faz ciekłych. Zjawisko to jest zewnętrznie podobne do prawdziwej azeotropii, gdy brak zmiany temperatury wrzenia spowodowany jest jednakowym składem fazy parowej i ciekłej. Van Ness i Abbott (1982) sklasyfikowali dwa rodzaje układów posiadających tę własność ponieważ obok heteroazeotropii może występować azeotro-



http://rcin.org.pl

pia homogeniczna dla stężenia, w którym istnieją tylko dwie fazy - ciekła i parowa. Badany w tej pracy układ wykazuje heteroazeotropię drugiego odzaju. Przykładem dla pierwszego jest układ {metanol(1) + heksan(2)}. Ilustruje to rysunek III-3.

Pnieważ prężność pary roztworu w zakresie stężeń wewnątrz luki mieszalności pozostaje stała (*de facto*, w miarę zmiany stężenia nominalnego rzeczywiste stężenia w obu fazach pozostają stałe, a zmieniają sie jedynie względne ich ilości aż do zaniku jednej z faz) uzyskujemy cztery wyrażenia wiążące ciśnienie nad roztworem z jego składem:

$$P = \sum_i \frac{x_{ij}\gamma_{ij}P_i^o}{\varphi_{ij}(\underline{y})} \qquad i,j = 1,2 \qquad \text{III-14}$$

gdzie indeks *i* oznacza numer składnika, a *j* numer fazy. Z punktu widzenia obliczeń równowagowych, wg. Van Nessa i Abbotta (1982), najlepsze jest obliczanie ciśnienia całkowitego z ciśnień cząstkowych dla każdego składnika w innej fazie.

$$P = \frac{x_{12}\gamma_{12}P_1^o}{\varphi_{12}(\underline{y})} + \frac{x_{21}\gamma_{21}P_2^o}{\varphi_{21}(\underline{y})} \qquad \text{III-15}$$

Jest to szczególnie ważne, gdy mamy do czynienia z praktycznym niemieszaniem się dwóch składników. Wtedy graniczny współczynnik aktywności pierwszego składnika rośnie do nieskończoności, a dla drugiego jest praktycznie równy jedności.



http://rcin.org.pl

## IV TERMODYNAMIKA ROZTWORÓW W OTOCZENIU PUNKTU KRYTYCZNEGO

Występowanie osobliwości w otoczeniu punktu krytycznego przejścia ciecz-gaz i w otoczeniu punktu krytycznego mieszalności w układach dwuskładnikowych było znane już w końcu ubiegłego wieku (np. Alexev, 1886). Niestosowalność się danych doświadczalnych do równania van der Waalsa zostało eksperymentalnie potwierdzone przez Michaels'a dopiero w 1937 roku. Ta rozbieżność pomiędzy teorią a eksparymentem przyjęto nazywać nieklasycznym zachowaniem się układów w otoczeniu punktów krytycznych. Od tamtego czasu zbadano i zmierzono wiele układów, ukazało się wiele prac prezentujących zjawiska krytyczne zarówno pod względem teoretycznym jak i doświadczalnym. Większość tych prac jednak dotyczy układów jednoskładnikowych (Levelt-Sengers, 1975; Sengers i Levelt-Sengers, 1978) lub zjawisk dotyczących innych układów niż ciekłe (Gopal, 1981). Ostatnio ukazały się także przeglądowe prace dotyczące punkyu krytycznego równowagi ciecz-ciecz układów dwu- i trójskładnikowych (Scott, 1978; Levelt-Sengers, 1983; Levelt-Sengers i wsp., 1983a).

Każda ze współistniejących faz scharakteryzowana jest przez wielkości intensywne i ekstensywne. Lecz istnieją takie wielkości intensywne, jak na przykład cząstkowe wielkości molowe czy gęstośc, które dla każdej ilości fazy są jednakowe w całym jej obrębie, lecz są różne dla każdej ze współistniejących faz. Aby uniknąć związanych z tym niejednoznaczności Griffiths i Wheeler (1970) nazwali je "gęstościami" natomiast rzeczywiste wielkości intensywne "polami". Nomenklatura ta jest szeroko stosowana w termodynamice punktów krytycznych. Punkt krytyczny w świetle powyższych definicji może być określony jako taki punkt w przestrzeni pole-gęstość, w którym zanikają różnice pomiędzy gęstościami poszczególnych faz w równowadze.

Innym pojęciem, wprowadzonym również przez Griffiths'a i Wheelera (1970), jest pojęcie słabej i silnej dywergencji[†]. O danej własności

---

† Pojęcie dywergencja jest anglikanizmem. Angielskie słowo *diverge* oznacza rozbiega się. Kojarzy się to z brakiem zbieżności. Stosowane w ra-



http://rcin.org.pl

mówimy, że posiada silną dywergencję jeśli jej wartość zmienia się tak, jak odwrotność różnicy temperatury $|T - T_c|$.

W dalszych częściach tego rozdziału zostaną porównane zachowania się układów jedno i dwuskładnikowych w otoczeniu ich punktów krytycznych, rozpatrywanych pod względem termodynamiki fenomenologicznej i nieklasycznej, analogie i różnice pomiędzy nimi.

## IV.1. PUNKT KRYTYCZNY W UKŁADACH JEDNOSKŁADNIKIWYCH

Rozważając układ jednoskładnikowy w stanie gazowym, podczas obniżania temperatury do bliskiej krytycznej, zbliża się on do stanu marginalnej stabilności. Zaburzenie parametrów stanu układu powoduje odpowiedź w postaci zaburzeń wielkości pochodnych jego parametrów. Zakładając, że funkcje stanu oraz ich pochodne są funkcjami analitycznymi można je rozwinąć w szeregi Taylora w otoczeniu punktu krytycznego.

Powszechnie znane równanie stanu van der Waalsa jest klasycznym równaniem opartym na teorii pola uśrednionego, tzn. pod uwagę brane są tylko oddziaływania krótkiego zasięgu. Ponieważ to równanie jest analityczne w punkcie krytycznym pod względem temperatury i objętości znakomicie nadaje się do demonstrowania dróg dojścia do stanu krytycznego i wpływu wspomnianych zaburzeń. Warunki stanu krytycznego, wyrażone jako pochodne energii swobodnej względem objętości wynoszą:

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^3 A}{\partial V^3}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \qquad \text{IV-1}$$

Równanie Gibbsa-Duhema dla jednej fazy po przeskalowaniu objętością i transformacj Legendra (Beegle i wsp. 1974) przybiera postać:

$$d(A/V) = -sdT + \mu d\rho \qquad \text{IV-2}$$

Wprowadzenie zmiennych zredukowanych względem parametrów krytycznych:

$$A^* = A/VP_c; \quad T^* = T/T_c; \quad \rho^* = \rho/\rho_c; \quad P^* = P/P_c \quad \mu^* = \mu\rho_c/P_c \qquad \text{IV-3}$$

---

chunku wektorowym pojęcie rozbieżności nie wydaje się adekwatne do zjawiska.



http://rcin.org.pl

pozwala rozwinąć w szereg Taylora zredukowaną energię Helmholtza, ciśnienie i potencjał chemiczny.

$$X^* = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{m!n!} X_{mn} (\Delta\rho^*)^m (\Delta T^*) \qquad \text{IV-4}$$

gdzie za $X^*$ mogą być podstawione $A^*$, $\rho^*$ lub $P^*$ natomiast $X_{mn}$ oznacza m-tą pochodną względem $\rho^*$ i n-tą pochodną względem $T^*$. $\Delta$ oznacza $T^*- 1$ lub $\rho^*- 1$. Ponieważ $\mu^*= (\partial A^*/\partial\rho^*)$ i $P^*= \mu^*\rho^*- A^*$ to współczynniki rozwinięcia są między sobą współzależne:

$$\left.\begin{aligned} \mu_{mn} &= A_{m+1,n}; \quad m \geq 0 \\ P_{mn} &= A_{m+1,n} + (m-1)A_{mn}; \quad m \geq 0 \\ P_{mn} &= \mu_{mn} + (m-1)\mu_{m-1,n}; \quad m \geq 1 \end{aligned}\right\} \qquad \text{IV-5}$$

Warunki stanu krytycznego (IV-1) narzucają współczynniki:

$$A_{20}= A_{30}= 0; \quad \mu_{10}= \mu_{20}= 0; \quad P_{10}= P_{20}= 0 \qquad \text{IV-6}$$

natomiast warunki mechanicznej stabilności:

$$P_{30}= \mu_{30}= A_{40}> 0 \quad \text{i} \quad P_{11}> 0 \qquad \text{IV-7}$$

a warunki stabilności termicznej:

$$A_{02}< 0 \qquad \text{IV-8}$$

Z powyższych warunków wynikają zachowania się wielkości zredukowanych przy pewnych ustalonych parametrach:

Izoterma krytyczna $(\Delta T^*)=0$

$$P^*- P^*_c = \mu^*- \mu^*_c = P_{30}(\Delta\rho^*)^3/6 +\ldots \qquad \text{IV-9}$$

Izochora krytyczna $(\Delta\rho^*) = 0$, $T^* \geq 0$

$$1/K^*_T = P_{11}\Delta T^* +\ldots \qquad \text{IV-10}$$

$$C^*_V/T^* = -A_{02}\ldots \qquad \text{IV-11}$$

Wzdłuż krzywej współistnienia

$$\Delta\rho = \pm B_1|\Delta T^*|^{1/2} + B_2|\Delta T^*| +\ldots \qquad \text{IV-12}$$

$$(\Delta\rho^*_L+ \Delta\rho^*_V)/2 = B_2|\Delta T^*| + \ldots \qquad \text{IV-13}$$

gdzie współczynniki $B_1$, $B_2$.. są kombinacjami współczynników rozwinięcia Taylora. $\Delta\rho$ oznacza różnicę gęstości fazy parowej (indeks V) i ciekłej



http://rcin.org.pl

(indeks L).

W punkcie krytycznym wyznacznik

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{T}{C_v} & -\frac{T\alpha_p}{K_T C_v} \\ -\frac{T\alpha_p}{K_T C} & \frac{C_p}{VK_T C_v} \end{vmatrix} = D(S,V) \qquad \text{IV-14}$$

$$D(S,V) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 = \frac{T}{VK_T C_v} \Rightarrow 0 \qquad \text{IV-15}$$

gdzie: T - temperatura, $\alpha_p$ - współczynnik rozszerzalności termicznej pod stałym ciśnieniem, $C_V$- ciepło właściwe w stałej objętości, $C_p$ - ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem, $K_T$ - współczynnik ściśliwości izotermicznej, V - objętość. Dwie wielkości w powyższym wyznaczniku mają szczególne znaczenie w termodynamice punktu krytycznego i zostaną omówione w dalszych rozdziałach.

## IV.2. PUNKT KRYTYCZNY W UKŁADACH DWU- I WIELOSKŁADNIKOWYCH

Układy dwu- i wieloskładnikowe wykazujące tendencję do rozwarstwienia mogą posiadać conajmniej dwa punkty krytyczne (dla mieszaniany o ustalonym składzie krytycznym), z których jeden jest punktem krytycznym przejścia gaz-ciecz, analogiczny do tego przejścia w układzie jednoskładnikowym. Pozostałe natomiast są punktami krytycznymi mieszalności dwóch faz ciekłych. Zachowanie się funkcji termodynamicznych w otoczeniu tego punktu jest podobne do wspomnianego przejścia ciecz-gaz i podlegają takim samym prawom. Warunkami stanu krytycznego w przypadku mieszanin są:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{T,P} = -\left(\frac{\partial \Delta}{\partial x}\right)_{T,P} = 0; \quad \left(\frac{\partial^3 G}{\partial x^3}\right)_{T,,P} = -\left(\frac{\partial^2 \Delta}{\partial x^2}\right)_{T,P} = 0 \qquad \text{IV-16}$$

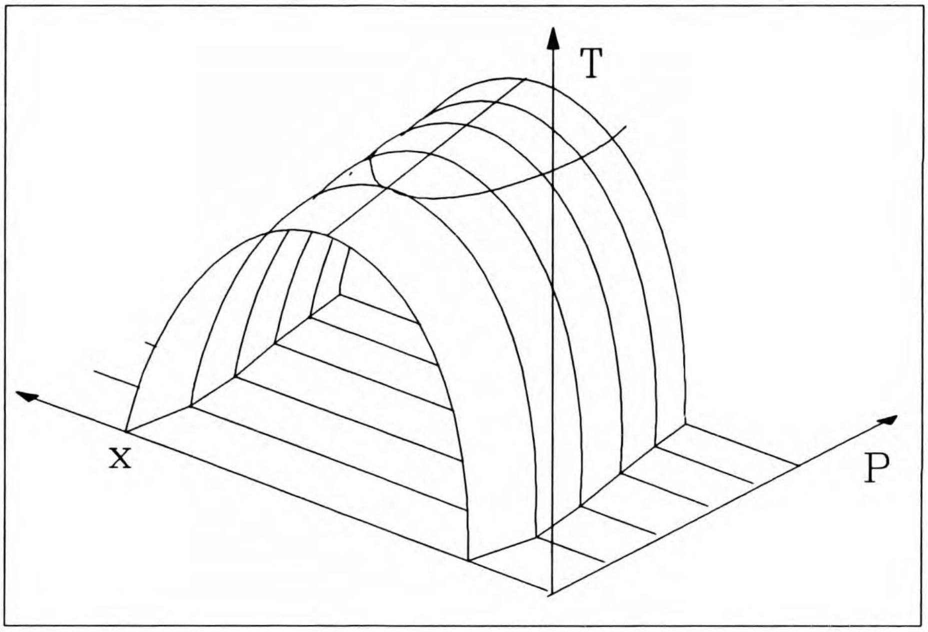
Zastosowanie entalpii swobodnej jest bardziej odpowiednie gdyż pozostawia w dalszym ciągu zależność od jednej gęstości.

Powyższe rozważania odnoszą sie do procesu izobaryczno - izoter-



http://rcin.org.pl

micznego. W procesie ogólnym w przestrzeni P,T,x konsekwencją wprowadzenia dodatkowego składnika jest przekształcenia się krzywej współistnienia w powierzchnię a punktu krytycznego w linię† . Ilustruje to rysunek IV-1.




Rys. IV-1. Diagram fazowy układu dwuskładnikowego w przestrzeni P,T,x.

W układach dwuskładnikowych w okolicy punktu krytycznego również musi być spełniony warunek zerowania się wyznacznika macierzy drugich pochodnych entalpii swobodnej Gibbsa względem jej parametrów charakterystycznych T i -P, tzw. "macierzy podatności" (porównaj IV-14 i IV-15).

$$\begin{vmatrix} -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P,x} & \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right)_x \\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right)_x & -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_{T,x} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{C_P}{T} & V\alpha_P \\ V\alpha_P & VK_T \end{vmatrix} = D(T,P) \qquad \text{IV-17}$$

$$D(T,P) = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P,x}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_{T,x} - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right)_x^2 = VK_T C_V/T \Rightarrow 0 \qquad \text{IV-18}$$

---

† Podobnie dzieje się z punktem krytycznym przejścia ciecz-gaz. Linia krytyczna łączy punkty krytyczne czystych składników.



http://rcin.org.pl

Funkcje termodynamiczne w układzie *k*-składnikowym określone są, jak wiemy, w przestrzeni *k*+1 parametrów. Stąd, układ dwuskładnikowy posiada trzy parametry niezależne. Parametry te są bądź gestościami, bądź polami stosując nomenklaturę Griffiths'a i Wheelera (1970). W tablicy IV-1 przedstawione jest za Scott'em (1978) zestawienie funkcji dla układów jedno i dwuskładnikowych.

Tablica IV-1

Podział funkcji termodynamicznych ze względu na stosowanie zmiennych niezależnych.

| Liczba gęst. | Układ jednoskładnikowy | Układ dwuskładnikowy |
|---|---|---|
| 2 | U(S,V) | A(T,V,x); H(S,P,x)<br>P(T,V,x); T(S,P,x)<br>S(T,V,x); V(S,P,x)<br>$C_V$(T,V,x); $K_S$(S,P,x) |
| 1 | A(T,V); H(S,P)<br>P(T,V); T(S,P)<br>S(T,V); V(S,P)<br>$C_V$(T,V); $K_S$(S,P) | G(T,P,x)<br>Δ(T,P,x)<br>S(T,P,x); V(T,P,x)<br>$C_P$(T,P,x); $K_T$(T,P,x); $\alpha_P$(T,P,x) |
| 0 | G(T,P)=μ(T,P)<br>S(T,P); V(T,P)<br>$C_P$(T,P); $K_T$(T,P); $\alpha_P$(T,P) | $\mu_1$(T,P,Δ)<br>S(T,P,Δ); V(T,P,Δ); x(T,P,Δ)<br>$C_P$(T,P,Δ); $K_T$(T,P,Δ); $\alpha_P$(T,P,Δ)<br>Q(T,P,Δ) |

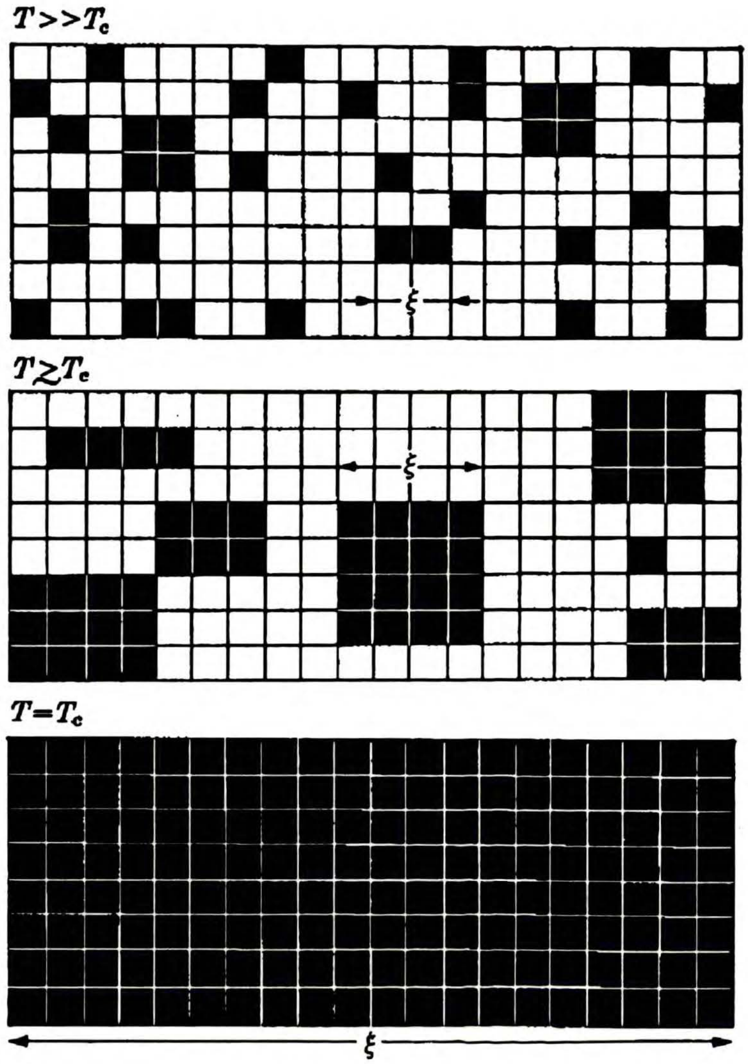
## IV.3. NIEKLASYCZNE ZACHOWANIE W OTOCZENIU PUNKTU KRYTYCZNEGO

Powszechnie znane jest tzw. nieklasyczne zachowanie się funkcji termodynamicznych w otoczeniu punktu krytycznego. Termin "nieklasyczne zachowanie" oznacza, że rzeczywisty przebieg pewnych funkcji termodynamicznych nie jest zgodny z obliczonym czy przewidzianym przez klasyczne równanie stanu typu Van der Waalsa. Osobliwości tego punktu nie ograniczają się do wielkości termodynamicznych w potocznym tego słowa znaczeniu. Tak więc obserwuje się również silny wzrost rozpraszania światła, wzrost lepkości, zwiększone pochłanianie dźwięku czy też zmiany własności elektrycznych. Ponadto, jak już wspomniano, nie dotyczy to tylko układów ciekłych, lecz podobne zachowanie obserwuje się w wielu innych układach, dalekich fizycznie od stanu ciekłego, jak np. przejście ferromagnetyk - paramagnetyk w temperaturze Curie.



Instytut Chemii Fizycznej Biblioteka P.A.N.

http://rcin.org.pl



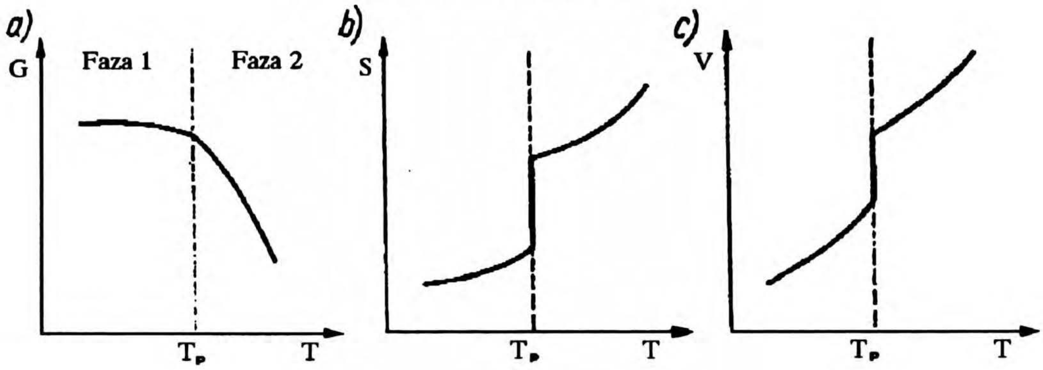

Rys. IV-2. Ilustracja pojęcia długości korelacji.

Według współczesnej termodynamiki (Levelt-Sengers 1983) anomalie związane z punktem krytycznym wynikają ze wzrostu długości korelacji, co powoduje wzrost fluktuacji w układzie. Na rysunku IV-2 przedstawiony jest, na przykładzie rozkładu cząsteczek w prostej sieci, wzrost długości korelacji $\xi$ w miarę dochodzenia do temperatury krytycznej. W myśl teorii, funkcja charakteryzująca anomalie w punkcie krytycznym jest zależna od jednej zmiennej, która jest kombinacją temperatury i gęstości (składu). Takie zredukowanie ilości zmiennych nosi nazwę skalowania. Ponadto, ponieważ długości korelacji są dużo dłuższe niż zasięg sił międzycząsteczkowych, zachowanie się układu nie zależy od budowy cząsteczek wchodzących w jego skład. Zjawisko ma więc charakter uniwersalny i zależy tylko od tego, do której klasy uniwersalności należy układ. Na przykład punkt krytyczny mieszalności i w przejściu fazowym ciecz-gaz zachowują się podobnie gdyż należą do tej samej klasy, nato-

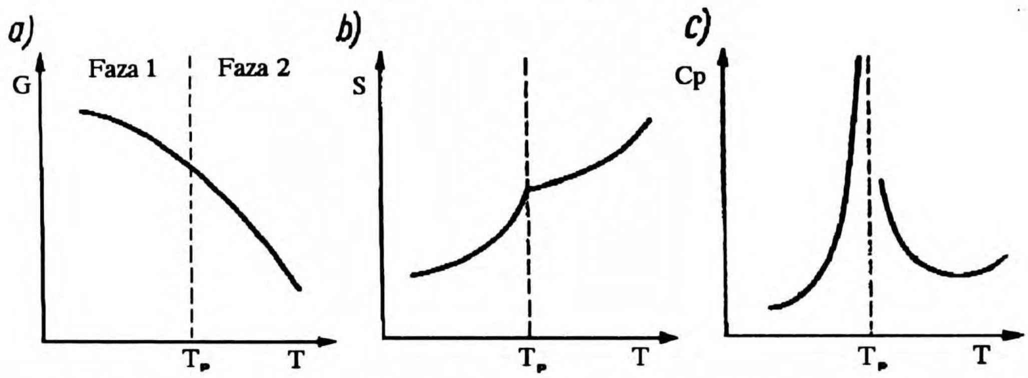


http://rcin.org.pl

Przejście fazowe I rzędu




Przejście fazowe II rzędu




Rys. IV-3. Zachowanie się energii Gibbsa i jej pochodnych w temperaturze przejścia dla przejść fazowych pierwszego i drugiego rodzaju.

miast przejścia fazowe w ciekłych kryształach mają inne charakterystyki.

Dzisiaj obowiązuje teza, że układy należące do tej samej klasy uniwersalności wyrażonej m. in. takim samym parametrem uporządkowania charakteryzują się podobnym przebiegiem funkcji termodynamicznych czy też diagramów fazowych.

Wszystkie wymienione anomalie wskazują na to, że punkt krytyczny mieszalności w układach ciekłych jest przejściem drugiego rodzaju. Ilustruje to rys. IV-3. Rozpatrując pochodne entalpii swobodnej w funkcji temperatury, w przypadku przemiany pierwszego rodzaju nieciągłość obserwowana jest już dla pierwszych pochodnych funkcji G (rys. IV-3 b i c). Dla przemiany drugiego rodzaju natomiast otrzymujemy zamiast skoku entropii - załamanie funkcji (rys. IV-3. b), a nieciągłość występuje w cieple właściwym (rys. IV-3 c), które jest drugą pochodną. Inną, ciekawą własnością punktu krytycznego jest to, że przejście zachodzi, w przeciwieństwie do przejść pierwszego rodzaju, w wąskim zakresie temperatur



http://rcin.org.pl

lecz za to w całej objętości układu.

### IV.3.1. **Prawa wykładnicze**

Przedstawione w punkcie IV-2 równania od IV-9 do IV-13 definiują tzw. prawa wykładnicze (ang. *power laws*) dla klasyczneg punktu krytycznego. Wykładniki potęgowe zmiennych $\Delta T^*$ i $\Delta\rho^*$ oznaczane są literami alfabetu greckiego. Wymienione równania przyjmą więc postać ogólną:

$$P^* - P_c^* = \mu^* - \mu_c^* = P_{30}(\Delta\rho^*)^\delta/6 + \ldots \qquad \text{IV-19}$$

$$1/K_T^* = P_{11}(\Delta T^*)^\gamma + \ldots \qquad \text{IV-20}$$

$$C_V^*/T^* = -A_{02}(\Delta T^*)^\alpha \ldots \qquad \text{IV-21}$$

$$\Delta\rho = \pm B_1|\Delta T^*|^\beta + \ldots \qquad \text{IV-22}$$

$$(\Delta\rho_L^* + \Delta\rho_V^*)/2 = B_2|\Delta T^*|^{(1-\alpha)} + \ldots \qquad \text{IV-23}$$

Zgodnie z teorią uniwersalności zjawisk krytycznych równania te mogą być przeniesione do opisu punktu krytycznego mieszalności. Wymaga to jednak zastąpienia pewnych wielkości charakteryzujących układ jednoskładnikowy przez ich odpowiedniki charakterystyczne dla układu wieloskładnikowego. Tak więc ciśnienie zastępowane jest przez różnicę potencjałów chemicznych składników, a gęstości faz, spełniające rolę parametru uporządkowania, zastępowane są przez stężenia jednego ze składników w poszczególnych fazach.

W przypadku układów dwuskładnikowych sytuacja jest bardziej skomplikowana. Jak wynika z tablicy IV-1 poszczególne funkcje zależne są od trzech parametrów i ich określenie w funkcji jednego z nich wymaga utrzymania stałości dwóch pozostałych. Konsekwencją tego jest różne zachowanie się funkcji, a zatem różne wykładniki w prawach wykładniczych, w zależności od wzajemnej relacji między gęstościami a polami jako jej parametrami.



http://rcin.org.pl

Tablica IV-2

Porównanie niektórych wielkości termodynamicznych układu jedno i dwuskładnikowego

| | Układ | |
|---|---|---|
| | jednoskładnikowy | dwuskładnikowy ciekły $P = const.$ |
| Równanie fundamentalne | $P(T,\mu)$ | $\mu_2(T,\Delta)$ |
| 'Gęstość' | $\rho = (\partial P/\partial\mu)_T$ | $x = -(\partial\mu_2/\partial\Delta)_{T,P}$ |
| Krzywa współistnienia | $\rho(T)$ | $x(T)$ |
| Równanie stanu | $\mu(\rho,T)$ | $\Delta(x,T)$ |
| Wsp. ściśliwości | $K_T = (\partial^2P/\partial\mu^2)_T$ | $K_T = -(\partial^2\mu_2/\partial\Delta^2)_{T,P}$ |
| Ciepło właściwe | $C_V/V = T(\partial^2 P/\partial T^2)$ | $C_{P,T} = -T(\partial^2 \mu_2/\partial T^2)_{x,T}$ |

Dla układu dwuskładnikowego, przykładowo dla niektórych własności, prawa wykładnicze przyjmują więc postać:

$$\Delta - \Delta_c = D\,(\Delta x^*)^{\delta} +\ldots \qquad T = T_c,\ P = P_c \qquad \text{IV-24}$$

gdzie $\Delta = \mu_1 - \mu_2$; $\Delta x^* = |x - x_c|/x_c$

$$K_T = G\,(\Delta T^*)^{-\gamma} +\ldots \qquad P = P_c,\ x = x_c \qquad \text{IV-25}$$

$$C_P = A\,(\Delta T^*)^{\alpha}\ldots \qquad P = P_c,\ x = x_c \qquad \text{IV-26}$$

$$x' - x'' = B_1|\Delta T^*|^{\beta} + \ldots \qquad P = const. \qquad \text{IV-27}$$

$$(x' + x'')/2 = B_2|\Delta T^*|^{(1-\alpha)} + \ldots \qquad P = const \qquad \text{IV-28}$$

Współczynniki proporcjonalności oznaczone literami noszą nazwę amplitud i są charakterystyczne dla układu. Wartości ich nie są jednak dowolne lecz są powiązane pomiędzy sobą.

### IV.3.2. **Drogi dojścia do punktu krytycznego i wykładniki krytyczne**

Według Griffiths'a i Wheelera (1970), to czy dana własność będzie miała silną czy słabą dywergencję jest wynikiem kierunku zbliżania się do punktu krytycznego. Wielkości mierzone asymptotycznie równolegle do krzywej współistnienia będą wykazywały słabą dywergencję, natomiast prostopadle do niej - silną.



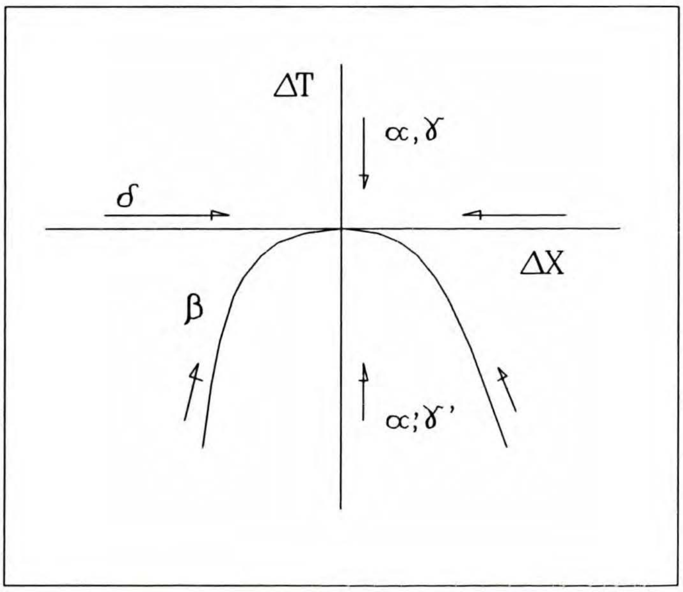
http://rcin.org.pl

Jeśli punkt krytyczny obierzemy jako początek układu współrzędnych zdefiniowanych następująco:

$$\Delta T = T - T_c \qquad \text{IV-29}$$

$$\Delta X = X - X_c \qquad \text{IV-30}$$

to badania zachowania się układu w jego otoczeniu prowadzi się wzdłuż wybranych kierunków przedstawionych na rysunku IV-4. Przedstawiony jest tutaj stan pożądany, który w praktyce jest niezmiernie trudno spełnić. Zagadnienie to jest omówione szerzej w następnym rozdziale.




Rys. IV-4. Drogi dojscia do punktu krytycznego i związane z nimi wykładniki.

Na rysunku VI-4 przedstawione są również wykładniki charakteryzujące dywergencje pewnych własności badanych wzdłuż wybranego kierunku. Jak widać wykładniki $\alpha$ i $\gamma$ mogą być wyznaczone powyżej i poniżej temperatury krytycznej. Nie ma jednoznacznego, eksperymentalnego potwierdzenia równości pomiędzy wykładnikami z i bez apostrofu. Np. $\alpha'$ może być wyznaczony z pomiaru symetralnej krzywej współistnienia, natomiast $\alpha$ - na podstawie pomiarów ciepła właściwego.

Wykładnik krytyczny powinien być obliczany w granicy gdy parametr zredukowany $\varepsilon$ zdąża do zera (Stanley, 1971; Scott, 1978).



http://rcin.org.pl

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{d(\ln Y^*)}{d(\ln \varepsilon)} = \Phi \qquad \text{IV-31}$$

gdzie: $\Phi$ jest poszukiwanym wykładnikiem, $Y^* = |Y - Y_c|/Y_c$ - zmianą wielkości sprzężonej, $\varepsilon$ - parametrem zredukowanym $\varepsilon = |E - E_c|/E_c$. Pod wielkość E może być podstawione stężenie, temperatura czy ciśnienie. Należy podkreślić, że jest to wartość graniczna i może silnie zależeć od odległości od punktu krytycznego mierzonej parametrem $\varepsilon$. W przypadku temperatury jako parametru $\varepsilon$ najmniejsza jego wartość osiągnięta eksperymentalnie wynosi $10^{-6}$ co odpowiada różnicy pomiędzy temperaturą pomiaru a $T_c$ rzędu kilku milikelwinów.

W tablicy IV-3 przedstawione są wartości wykładników związanych z własnościami termodynamicznymi uzyskanymi eksperymentalnie, wynikającymi z modelu van der Waalsa oraz obliczonymi metodą renormalizacji grup z modelu Isinga.

Tablica IV-3
Wartości niektórych wykładników krytycznych.

| Wykł. | Własność | Eksperym. | Model v.d.W. | Model Isinga |
|---|---|---|---|---|
| $\alpha$ | Ciepło właściwe | 0.1 | 0 | 0.05 |
| $\beta$ | Krzywa współistnienia | 0.335 | 0.5 | 0.325 |
| $\gamma$ | Współczynnik ściśliwości | 1.24 | 1 | 1.28 |
| $\delta$ | Potencjał chemiczny | 4.5 | 3 | 4.89 |

Z warunków stabilności oraz rozważań termodynamiki statystycznej wynika, że poszczególne wykładniki są ze sobą powiązane słabymi nierównościami. Zgodnie natomiast z teorią klasyczną odpowiednie wykładniki są sobie równe bez względu na kierunek pomiaru. Ponadto, tylko dwa z nich, a mianowicie $\beta$ i $\delta$ są od siebie niezależne. Pozostałe wynikają wprost z poniższych zależności.

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2 \qquad \text{IV-32}$$

$$\alpha' + \beta(\delta + 1) \geq 2 \qquad \text{IV-33}$$

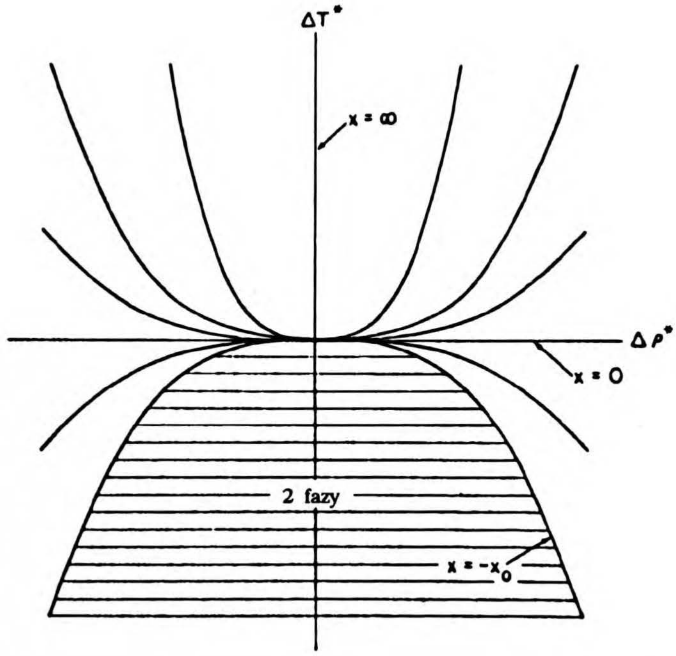
$$\gamma' - \beta(\delta - 1) \geq 0 \qquad \text{IV-34}$$

$$\alpha' + \gamma'(\delta + 1)/(\delta - 1) \geq 2 \qquad \text{IV-35}$$

Eksperymentalnie nie potwierdzono jednoznacznie i nie obalono powyższych



http://rcin.org.pl




Rys. IV-5. Wartości zmiennej skalującej $x$ w otoczeniu punktu krytycznego.

nierówności. Dla klasycznego modelu jednak nierówności te stają się równościami.

### IV.3.3. **Skalowane równanie stanu**

Wspomniane trudności w zachowaniu kierunków dojścia do punktu krytycznego nakazywały opracować metodę pozwalającą stosować do weryfikacji teorii dane uzyskane w dowolnie wybranych kierunkach. Naturalnym narzędziem jest równanie stanu. Griffiths (1964) zaproponował skalowane równanie stanu stosując redukcję (skalowanie) zmiennych niezależnych.

W termodynamice punktu krytycznego zakłada się, że na każdą wielkość termodynamiczną składają się dwa udziały: część regularna, dająca się opisać wyrażeniami analitycznymi, oraz anomalna - wynikająca z istoty samego punktu krytycznego. Np. zredukowana energia Helmholtza może być przedstawiona w postaci:

$$A^* = A_0^*(T^*) + \rho^*\mu^*(\rho_c^*, T^*) + A_{sing}^*(\Delta\rho^*, \Delta T^*) \qquad \text{IV-36}$$

gdzie $A_0^*$ jest właśnie funkcją analityczną. Term anomalny można wyrazić



http://rcin.org.pl

jako funkcję zmiennej skalującej x.

$$\frac{A^*_{sing}(\Delta\rho^*, \Delta T^*)}{|\Delta\rho^*|^{\delta+1}} = A^*_{sing}(1,x) \qquad \text{IV-37}$$

gdzie $x = \Delta T^*/|\Delta\rho^*|^{1/\beta}$. W monografii Sengers i Levelt-Sengers (1978) podane są wyrażenia jako funkcje *x* na takie wielkości jak ciśnienie. entropia, ciepło właściwe i.t.d.

Praktyczną, szeroko stosowaną w NBS (Vicentini-Missoni i wsp., 1969), formą równania stanu jest:

$$\Delta\mu^* = \Delta\rho^*|\Delta\rho^*|^{\delta-1}E_1\left(1 + \frac{x}{x_0}\right)\left[1 + E_2\left(1 + \frac{x}{x_0}\right)^{2\beta}\right]^{(\gamma-1)/2\beta} \qquad \text{IV-38}$$

$$E_1 = D/(1 + E_2)^{(\gamma-1)/2\beta} \qquad \text{IV-39}$$

D jest amplitudą opisującą zachowanie sią potencjału chemicznego wzdłuż izotermy krytycznej, a $E_2$ jest dobieralnym parametrem.

Wadą tego równania jest konieczność numerycznego całkowania danych w celu uzyskania potencjału chemicznego przed dopasowaniem do danych PTV.

## IV.3.4. **Parametryczne równanie stanu**

Wobec wspomnianych niedogodności modelu NBS (Lentini i Vincentini-Missoni, 1973), Schofield zaproponował w 1969 roku parametryczne równanie stanu, które definiuje położenie punktu w przestrzeni P,T,x za pomocą dwóch parametrów: *r* określającym odległość od punktu krytycznego i θ podającego kierunek do 'warstwy' o stałym *r*. Funkcje wiążące zredukowane zmienne doświadczalnei parametry równania , spełniające prawa skalowania, są wybrane następująco:

$$\Delta T^* = r\, T(\theta) \qquad T(\theta) = 1 - b^2\theta^2 \qquad \text{IV-40}$$

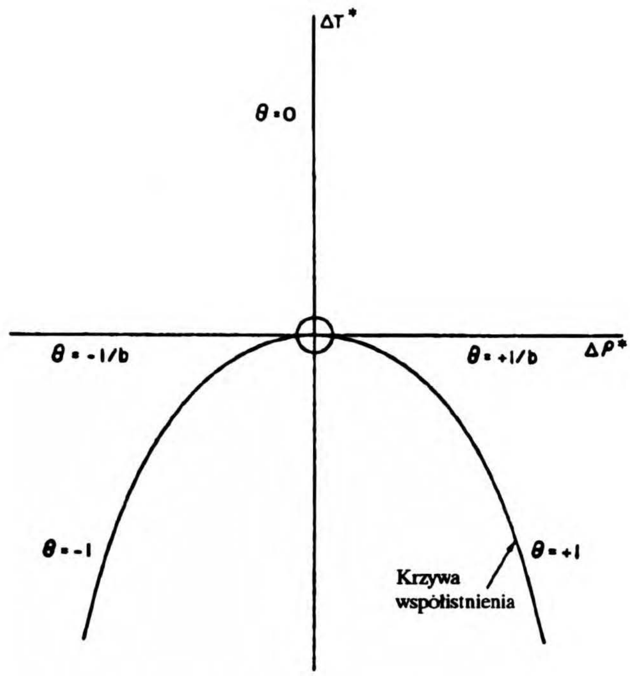
$$\Delta\rho^* = r^{\beta}M(\theta) \qquad M(\theta) = k\,\theta \qquad \text{IV-41}$$

$$\Delta\mu^* = r^{\beta\delta}H(\theta) \qquad H(\theta) = a\,\theta(1 - \theta^2) \qquad \text{IV-42}$$

Powyżej przedstawione funkcje T, M i H zdefiniowane są dla modelu liniowego (Schofield, 1969).



http://rcin.org.pl




Rys. IV-6. Współzależność parametrów parametrycznego równania stanu w otoczeniu punktu krytycznego.

Jak widać na rysunku IV-6, parametr θ zmienia swą wartość od 1 do -1 wzdłuż krzywej współistnienia. Na izotermie krytycznej θ jest ujemną lub dodatnią odwrotnością parametru b, który jest obliczany na podstawie wykładników krytycznych $\beta$ i $\delta$.

W tablicy IV-4 przedstawione są wyrażenia uzyskane dla modelu liniowego, opisujące znane wielkości termodynamiczne za pomocą parametrów $r$ i θ. Należy jednak pamiętać, że opisują one tylko udział anomalny. Dla uzyskania pełnego opisu konieczne jest dodanie składowych regularnych, które podane są w pełnej formie w pracy Levelt-Sengers (1983).

Parametryczne równanie stanu jest obecnie szeroko stosowane nie tylko do opisu własności substancji czystych w otoczeniu punktu krytycznego, lecz również, przy zastosowaniu wykładnika korekcyjnego Δ, wprowadzonego przez Wegnera (1972), w szerokim zakresie temperatur, ciśnień i gęstości. Uzyskiwana jest doskonała zgodność obliczonych wielkości z danymi eksperymentalnymi np. dla wody (Kamgar-Parsi i wsp., 1983), ciężkiej wody (Levelt-Sengers i wsp., 1983), tlenu i gazów szlachetnych (Levelt-Sengers i wsp., 1976). Tam też można znaleźć kompletny zbiór wyrażeń na części regularną i anomalną parametrycznego równania stanu.



http://rcin.org.pl

Tablica IV-4

Równania modelu liniowego dla układów dwuskładnikowych ciekłych

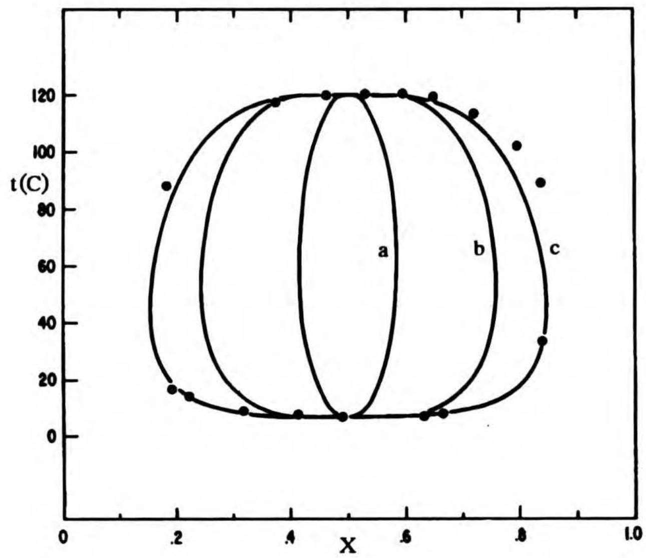
| | |
|---|---|
| Potencjał | $-\mu_2(T,P,\Delta)$<br>$-d\mu_2 = SdT + xd\Delta - VdP$ |
| $\Delta T^* = [T - T_c(P)]/T_c(P)$ | $r(1 - b^2\theta^2)$ |
| $x - x_c(P)$ | $kr^{\beta}\theta$ |
| $\Delta^* - \Delta_0(T^*)$ | $ar^{\beta\delta}\theta(1 - \theta^2)$ |
| $-\mu^*_{2(anom)}$ | $akr^{2-\alpha}p(\theta)$ |
| $S^{E*}$ | $akr^{1-\alpha}s(\theta)$ |
| $G^{E*}$ | $akr^{2-\alpha}[\theta^2(1 - \theta^2) - p(\theta)]$ |
| $H^{E*}$ | $akr^{1-\alpha}s(\theta) + akr^{2-\alpha}[(1-b^2\theta^2)s(\theta) + \theta^2(1-\theta^2)-p(\theta)]$ |
| $V^{E*}$ | $-(a_p k_0 + a_0 k_p)r^{2-\alpha}p(\theta) + akr^{1-\alpha}s(\theta)\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_\lambda + kr^{\beta}\theta\left(\frac{\partial \Delta}{\partial P}\right)_\lambda$ |
| $p(\theta) = p_0 + p_2(\theta)^2 + p_4\theta^4$ | $p_0 = \frac{\beta\delta-3\beta-b^2\alpha\gamma}{2b^4(2-\alpha)(1-\alpha)\alpha}$ |
| | $p_2 = \frac{\beta\delta-2\beta-b^2\alpha(2\beta\delta-1)}{2b^2(1-\alpha)\alpha}$ |
| | $p_4 = (2\beta\delta-3)/2\alpha$ |
| $s(\theta) = s_0 + s_2\theta^2$ | $s_0 = (2-\alpha)p_0$ |
| | $s_2 = \frac{\beta\delta-3\delta}{2b^2\alpha}$ |
| $b^2 = \frac{\delta-3}{(\delta-1)(1-2\beta)}$ | |

## IV.4. NIEKLASYCZNE MODELE SIATKOWE PUNKTU KRYTYCZNEGO

Powszechnie wiadome jest, że modele siatkowe dają diagramy fazowe odbiegające od uzyskiwanych doświadczalnie. Przyczyny tego leżą w założeniach teoretycznych modeli. Poniżej podane są skrótowo własności dwóch modeli opracowanych początkowo dla układów wodnych, które opisane są szerzej (aczkolwiek również skrótowo) w załączniku **A**.



http://rcin.org.pl




Rys. IV-7. Porównanie modelu sieci podwójnej i modelu Barkera-Focka

IV.4.1. **Model sieci podwójnej; "decorated lattice model"**

Idea "sieci w sieci" była znana od dawna (patrz artykuł przeglądowy Wheelera, 1977). Zasadniczą zaletą modelu jest możliwość jego rozwiązania, gdyż łatwo jest go przetransformować do modelu gazu sieciowego (model Isinga), który jest rozwiązywalny za pomocą rozwijania w szeregi czy przez renormalizację grup. (Uproszczone rozwiązanie modelu Isinga przedstawione jest w załączniku **A**.)

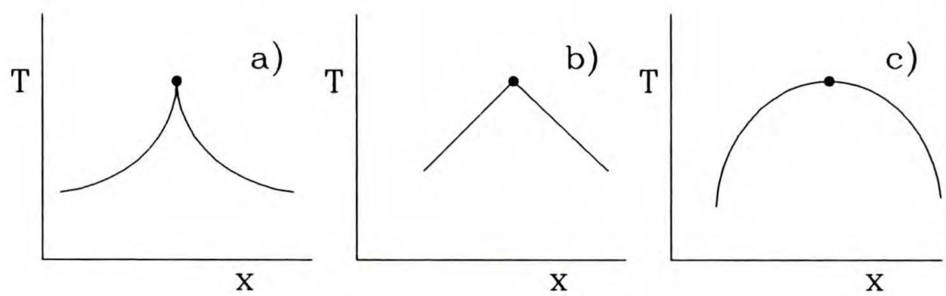
Na rysunku IV-7. pokazana jest możliwość opisu za pomocą tego modelu realnego układu posiadającego lukę zamkniętą. Obliczenia przeprowadzono dla układu {gliceryna(1) + *m*-toluidyna(2)} stosując różne liczby koordynacyjne $\omega$. W przypadku zastosowania $\omega = 6$ (wartość najczęściej stosowana, również w rozwiązaniu modelu Barkera-Focka (1953) (patrz załącznik **C**) autorzy uzyskali krzywą (b). Powiększenie tej liczby do $\omega = 5000$ daje krzywą (c). opisującą dane eksperymentalne z zadowalającą dokładnością. Dla porównania krzywa (a) przedstawia rozwiązanie za pomocą modelu Barkera-Focka dla tego układu (czytaj, dla takiego samego stosunku górnej i dolnej temperatury krytycznej). Autorzy opisali również inne układy zawierające glicerynę. Z każdym razem stosowali tę samą liczbę koordynacyjną. Stwierdzili również, że obliczone wartości energii oddziaływania mają wielkości rzędu siły wiązania wodorowego, co według nich świadczy o fizycznym znaczeniu zarówno liczby ko-



http://rcin.org.pl

ordynacyjnej jak i energii oddziaływań.

Możliwości modelu były badane przez wielu autorów w zagadnieniach związanych z przejściami fazowymi i zagadnieniami osobliwości punktu krytycznego. Tak więc przejście fazowe ciecz-para i punkt krytyczny ciecz-gaz badali Widom (1967) i Neece (1967). Rozszerzenia na układ dwuskładnikowy i azeotropię krytyczną dokonał Wheeler (1972). Układy dwu i trójskładnikowe były szeroko badane przez Widoma i Wheelera (Widom, 1967; Wheeler i Widom, 1968, 1970) i wykazano analogię pomiędzy punktem krytycznym mieszalności i tzw. plait point'em. Clark (1968) badał wykładniki krytyczne natomiast Zollweg i Mulholland (1974) wykazali możliwość anomali w przebiegu symetralnej krzywej współistnienia. Bartis i Hall (1975) uzyskali diagram fazowy, w którym występuje równowaga "gaz-gaz" i związany z tym zjawiskiem podwójny punkt krytyczny.




Rys. IV-8. Krzywa współistnienia w okolicy temperatury krytycznej uzyskanych za pomocą modelu sieci podwójnej.

Seria prac Wheelera i Andersena (Andersen i Wheeler, 1978a,b,1979; Wheeler i Andersen, 1980) pokazała możliwość konstrukcji diagramów fazowych typu III i IV pokazanych w rozdz. III; zastosowali go do opisu krzywej współistnienia układów wodnych wykazujących krzywą zamkniętą. Ponadto (Wheeler i Anderson, 1980) model przewiduje kilka ciekawych przebiegów krzywej współistnienia w bezpośrednim otoczeniu temperatury krytycznej.

Zachowanie się krzywej współistnienia tak, jak pokazano na rys. IV-8, możliwe jest w przypadku gdy nowy, skalowany wykładnik krytyczny $\beta^{**} = 3\beta$ przyjmuje wartości: nieco mniejszą niż (a), równą (b) i nieco większą niż 1 (c). Według autorów zachowanie takie występuje nadzwyczaj blisko



http://rcin.org.pl

temperatury krytycznej i dlatego nie może być stwierdzone eksperymentalnie. Jeśli wykładnik $\beta$=0.325, uzyskany teoretycznie z trójwymiarowego modelu Isinga jest prawdziwy, to wierzchołek krzywej współistnienia powinien wyglądać jak przypadek (a) na rys. IV-8. Z drugiej strony, wykładnik $\beta$=0.335 z tablicy IV-2, określony doświadczalnie, daje $\beta^{**} > 1$, a wtedy kształt krzywej współistnienia przewidywany przez model (c) jest zgodny ze stwierdzonym doświadczalnie.

### IV.4.2. **Model Walker'a i Vause**

Prawie równocześnie z modelem sieci podwójnej Walker i Vause (1980, 1983) zaproponowali nowe podejście do definicji energii oddziaływania międzycząsteczkowego poprzez hamiltonian.

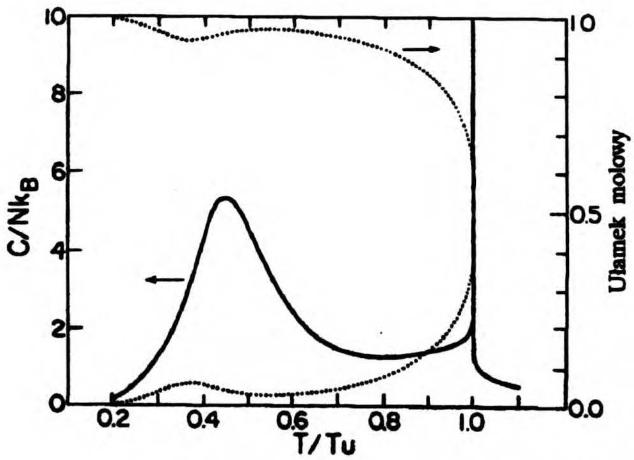
$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}\sum_{<ij>} (1 - s_i s_j)\ [K_2 + (K_1 - K_2)\delta_{\sigma i \sigma j}] \qquad \text{IV-43}$$

gdzie $K_1$ i $K_2$ są energiami oddziaływania cząsteczek, s definiuje obecność w sąsiedniej komórce molekuły tego samego (i=j) lub różnego (i≠j) rodzaju, natomiast $\delta$ jest deltą Kroneckera, za pomocą której definiowana jest orientacja oddziałujących cząsteczek. Założenia i podstawowe własności modelu przedstawione są w załączniku **A**.

Istotną cechą, różniącą go od modelu sieci podwójnej, jest włączenie modelu Potta dla stanów $q$-krotnie zdegenerowanych, czyli innymi słowy, wprowadzenie możliwości orientowania cząsteczek względem siebie w d-wymiarowej sieci. Model jest w stanie przewidzieć w zależności od doboru parametrów oddziaływania rozpad fazy ciekłej dwuskładnikowej i ponowną homogenizację w niższej temperaturze. Podstawowa różnica pomiędzy tym modelem, a omawianym poprzednio jest taka, że cząsteczki traktowane jednakowo bez względu na rozmieszczenie ich w sieci. W modelu sieci podwójnej oddziaływania międzycząsteczkowe są zależne od tego, do sieci którego rzędu przynależy cząsteczka. Wartość parametru $q$, który można traktować jako liczbę koordynacyjną dla oddziaływań drugiego rzędu, wynosiła ok. 500, czyli jest o rząd mniejsza niż w modelu omawianym poprzednio. Autorzy interpretują tę wartość jako odwrotność kąta sferycznego w jakim oddziałuje wiązanie wodorowe.



http://rcin.org.pl




Rys. IV-9. Zachowanie się ciepła właściwego obliczone modelem Walker'a i Vause

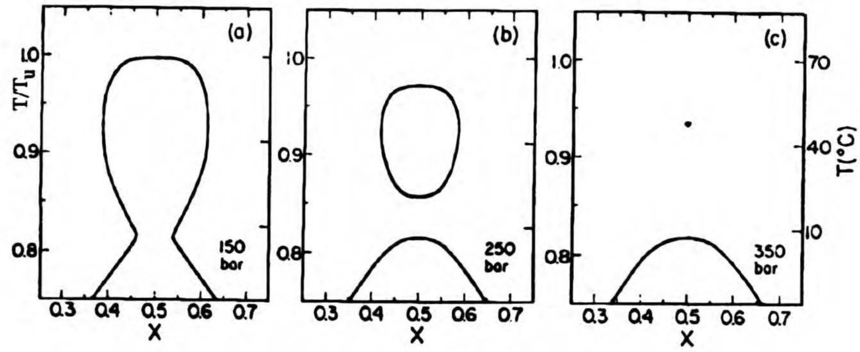
Praca Goldsteina i Walkera (1983) prezentuje możliwości modelu w przewidywaniu zachowania sie pewnych wielkości termodynamicznych w funkcji temperatury, takich jak entropia czy ciepło właściwe. Na rys. IV-9 przedstawiona jest zależność temperaturowa ciepła właściwego dla luki wykazującej tzw. talię. Widać na nim "przygotowanie się" układu do dywergencji podobnej do widocznej po prawej stronie rysunku jeśli miałby pojawić się dolny punkt krytyczny. Niestety, brakuje danych mogących zweryfikować przewidywania modelu.

Ponieważ opis zachowania się cząsteczek jest na poziomie mikroskopowym, możliwe jest, teoretycznie uzasadnione, przewidywanie efektu podstawienia izotopowego. Model ten ma również zastosowanie do predykcji równowag fazowych modyfikowanych obecnością elektrolitu. Autorzy porównali uzyskane rezultaty w postaci wielokrotnej luki zamkniętej ze stwierdzonym doświadczalnie takim zachowaniem się układu {etanol(1) + woda(2) + siarczan amonu(3)} pod wysokimi ciśnieniami (rys. IV-10).

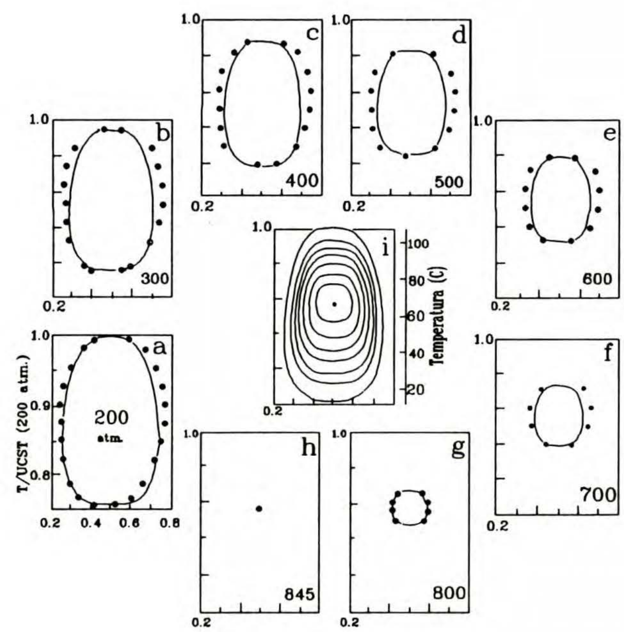
Ponadto przedstawiono zależność ciśnieniową modelu i wykazano doskonałą zgodność uzyskanych równowag fazowych ze zmierzonymi doświadczalnie na przykładzie układu {2-butanol(1) + woda(2)} (Rys IV-11).



http://rcin.org.pl




Rys. IV-10. Zanikanie luki mieszalności pod wpływem ciśnienia dla układu {etanol(1) + woda(2) + 14% $K_2CO_3$(3)}

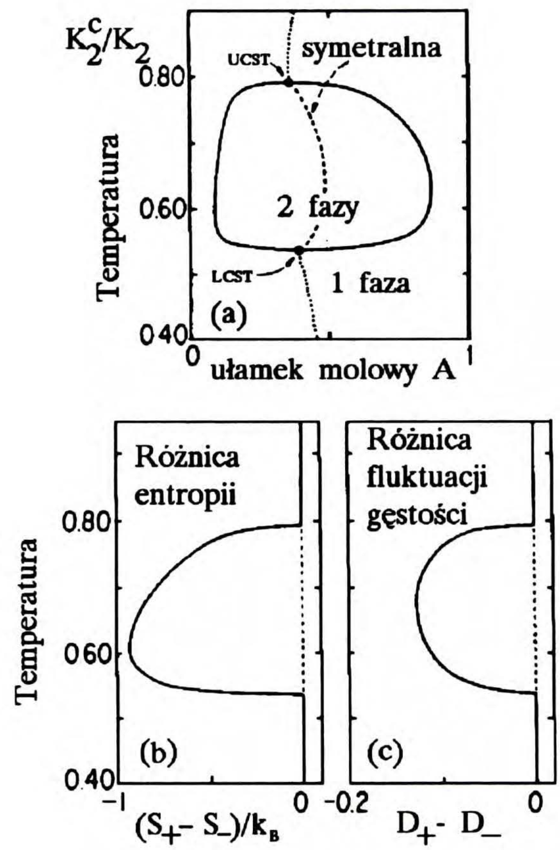



Rys. IV-11. Porównanie danych eksperymentalnych i obliczonych modelem Walker'a-Vause dla układu {2-butanol(1) + woda(2)}

W pierwotnej wersji model był rozwiązywalny dla symetrycznej równowagi fazowej ($x_c$=1/2). Dalsze prace nad jego rozwojem pozwoliły uzyskać asymetrię wynikającą z budowy molekularnej składników (Goldstein, 1983) oraz wprowadzenie (Walker i Goldstein, 1985) do hamiltonianu dodatkowego oddziaływania pomiędzy podobnymi cząsteczkami interpretowanego jako wiązanie wodorowe pomiędzy cząsteczkami tego samego rodzaju. Rezultat przedstawiony jest na rysunku IV-12.



http://rcin.org.pl




Rys. IV-12. Asymetria luki mieszalności uzyskana przez wprowadzenie dodatkowej energii oddziaływania w hamiltonianie modelu W-V.

Na rysunku tym, poza asymetryczną luką zamkniętą przedstawione są różnice entropii i fluktuacji gęstości pomiędzy współistniejącymi fazami oznaczonymi (-) i (+). Ponadto pokazany jest przebieg symetralnej luki, który wykazuje, podobnie jak w innych modelach, niezgodność z zasadą prostoliniowej symetralnej.

Przedstawiony w tym punkcie model płynu wydaje się najpełniej prezentować zachowanie się cząsteczek w roztworach złożonych. W porównaniu z modelem Wheelera i Andersena jego możliwości predykcyjne są większe, a jednocześnie nie narzuca on specjalnych warunków na budowę i strukturę sieci. Tę "komplikację" autorzy zawarli w konstrukcji hamiltonianu. Wszystkie modele oparte na trójwymiarowym modelu Isinga wymagają skomplikowanych rachunków i nie mogą być prosto przeniesione na inne własności termodynamiczne.



http://rcin.org.pl

# V DOŚWIADCZALNE BADANIA OTOCZENIA PUNKTU KRYTYCZNEGO MIESZALNOŚCI

## V.1. SPECYFIKA BADAŃ W OTOCZENIU PUNKTU KRYTYCZNEGO

Punkt krytyczny jako obiekt badań należy do trudniejszych. Wynika to z wrażliwości na wszelkiego rodzaju zaburzenia. Istnieje dosyć bogata literatura opisująca metody badań eksperymentalnych i związanych z tym trudności (Scott, 1978). Ponieważ w niniejszej pracy badanym układem jest ciekły układ dwuskładnikowy, rozważania na ten temat są ograniczone właśnie do tego typu badań. Szersze ujęcie tematu Czytelnik może znaleźć w "Experimental Thermodynamics, Vol.III" (Levelt Sengers, 1975). W przypadku układów dwuskładnikowych np. wyznaczenie składu krytycznego przysparza wielu kłopotów i niepewności związanych z czystością składników, braku jednoznacznych kryteriów oceny czy osiągnięty punkt na osi składów jest punktem krytycznym (kryterium jednakowej objętości dwóch współistniejących faz jest ciągle kwestionowane, szczególnie w bezpośrednim otoczeniu temperatury krytycznej), trudnością oceny wizualnej istnienia drugiej fazy przy intensywnej opalescencji i.t.d. Innym czynnikiem zakłócającym jest pole grawitacyjne utrudniające przechodzenie substancji przez granicę faz i przeciwstawiające się homogenizującemu działaniu entropii. Uzyskanie stabilnej i dobrze określonej temperatury było do niedawna barierą powodującą, że uzyskiwane dawniej wyniki są obarczone znacznym błędem.

W rozdziale tym omówione są głównie doświadczalne aspekty pomiarów własności układów dwuskładnikowych w otoczeniu punktu krytcznego. W załączniku **F** przedstawione jest zestawienie układów dwuskładnikowych badanych w przeszłości pod wieloma względami. Nie jest to zestawienie pełne, ale daje obraz zakresu pomiarów nie tylko termodynamicznych *sensu stricto*, lecz także innych własności fizykochemicznych, które ulegają wpływowi zjawisk związanych z przejściem ze stanu jedno- do dwufazowego. Ponadto pokazuje, jak niewiele układów zostało zbadanych w tym aspekcie, w porównaniu do mnogości układów posiadających punkt krytyczny mieszalności (Francis, 1963).



http://rcin.org.pl

## V.2. KRZYWA WSPÓŁISTNIENIA, NUKLEACJA

Podstawową wielkością, w przypadku układu dwuskładnikowego wykazującego tendencję do rozwarstwienia fazy ciekłej, jest krzywa współistnienia. W literaturze opisano wiele metod pozwalających na jej wyznaczenie, lecz za najdokładniejszą uznaje się wciąż metodę ampułkową (Alexev, 1886). Polega ona na syntetycznym utworzeniu mieszaniny z naważek czystych składników, a następnie na oznaczeniu temperatury przejścia $T_p$, czyli temperatury zaniku jednej z faz ciekłych. Przy napełnianiu ampułek należy zadbać o jak najmniejszą objętość fazy parowej. Jest to szczególnie ważne w przypadku, gdy oba składniki różnią się znacznie lotnościami. Doskonałym przykładem zastosowania tej metody jest oznaczenie krzywej współistnienia układu {cykloheksan(1) + bezwodnik octowy(2)}. Nagarajan i wsp. (1980) określili w ten sposób $T_p$ dla ponad 60 próbek pokrywając zakres temperatur ok. 40 stopni. Dokładność tej metody rośnie w miarę dochodzenia do składu krytycznego. Jednocześnie wzrost opalescencji utrudnia określenie $T_p$. Osiągnięciu temperatury przejścia towarzyszy zmętnienie próbki (ang. *cloud point*). Pomiar tego zjawiska, dla próbki o znanym składzie, jest również często stosowany w tym celu (Ochi i wsp., 1990). Jednak, gdy układ nie jest mieszany, jest to możliwe tylko w bezpośrednim otoczeniu punktu krytycznego, bo tylko tam krzywa spinodalna pokrywa się z krzywą binodalną.

Krzywą współistnienia uzyskuje się również poprzez określenie składu współistniejących faz. Tego typu pomiar powinien być preferowany ze względu na informację o równowadze, która może być wykorzystana w korelacjach i badaniach modeli termodynamicznych stanu ciekłego. Jednak o dokładności decyduje wybór metody określania składu. Ponieważ obie fazy różnią się pewnymi właściwościami, ich pomiar dla każdej z faz pozwala określić ich skład . Warunkiem jest, aby zależność mierzonej właściwości od składu była wystarczająco duża. Tak więc metoda ta wymaga skalowania. Takimi właściwościami mogą być np. gęstość (Greer, 1976), współczynnik załamania światła (Jacobs i wsp., 1977), natężenie pasm charakterystycznych grup funkcyjnych w widmie IR (Cannon i wsp. 1970), własności elektryczne roztworu (Śliwińska-Bartkowiak, 1977), a nawet lepkość (Dega-Dałkowska, 1980). Innym rodzajem oznaczania składu współistniejących faz



http://rcin.org.pl

jest analiza chromatograficzna metodą GLC (Fabries i wsp., 1977). Wymienione sposoby są jednak zbyt mało dokładne do określenia krzywej współistnienia w bezpośrednim otoczeniu punktu krytycznego.

Skonstruowanie dylatometru rozcieńczalnikowego, nie posiadającego kranów, przez Kumarana i McGlashana (1979) znacznie podniosło dokładność pomiarów $V^E$. Dylatometr ten umożliwia zmierzenie dużej liczby punktów w funkcji stężenia dla stałej temperatury. Pomiar nadmiarowej objętości mieszania lub entalpii mieszania układu z luką mieszalności daje w obszarze dwufazowym liniową zależność od stężenia co umożliwia interpolację składów równowagowych (French i wsp., 1979) (metoda ta została wykorzystana w niniejszej pracy i jest opisana niżej), lecz w miarę dochodzenia do temperatury krytycznej uzyskane wyniki obarczone są coraz większym błędem. Uwagi powyższe odnoszą się również do wykorzystania w tym celu pomiarów ciepeł mieszania.

Dylatometr rozcieńczalnikowy może być również przyrządem do precyzyjnego określenia samego wierzchołka krzywej współistnienia (Łuszczyk, 1988). Sposób ten polega na określeniu $T_p$ w pracującym dylatometrze gdy pomiar prowadzony jest w izotermie, powiedzmy o dwa stopnie, poniżej temperatury krytycznej. Gdy w naczyniu następuje rozwarstwienie się roztworu, podnoszona jest temperatura aż do zaniku drugiej fazy, po czym następuje chłodzenie do ponownego pojawienia się drugiej fazy. Operacje te powtarza się do uzyskania dokładnej temperatury przejścia, po czym powraca się do temperatury pierwotnej, uzyskuje nowy skład i powtarza powyższą procedurę. Tak postępując przesuwamy się zwiększając stężenie jednego ze składników aż do obszaru homofazowego. W ten sposób, w jednym pomiarze uzyskujemy pomiar nadmiaru objętości i wierzchołka krzywej współistnienia wraz z dokładnym określeniem temperatury i składu krytycznego, gdyż skład roztworu w tym przyrządzie określane są bardzo dokładnie (Chyliński, 1987). Podstawowym warunkiem powodzenia tego sposobu jest pewność powrotu do temperatury bazowej, w której prowadzony jest cały pomiar.

Wpływ zanieczyszczenia próbek na kształt krzywej współistnienia i temperaturę krytyczną był badany przez wielu autorów. Np. Tveekrem i Jacobs (1983) przeprowadzili takie badania dla układu {metanol(1) + cykloheksan(2)} dodając kontrolowane, niewielkie ilości wody. Stwierdzili



http://rcin.org.pl

oni, że zanieczyszczenie 0.1% obj. wodą powoduje wzrost $T_c$ o 3.8 K. Zmieniał się również skład krytyczny, a wykładnik krytyczny $\beta$ wzrastał. Innym, ciekawym podejściem do tego problemu jest wykorzystanie zjawiska wymiany izotopowej na przykładzie układu {kwas izomasłowy deuterowany(1) + woda(2)} (Gulari i wsp., 1980; Knobler i Scott, 1982). Układ dwuskładnikowy przechodzi w trój- a nawet czteroskładnikowy. Wpływ podstawienia izotopowego na temperaturę krytyczną jest znaczący. Pojawienie się deuterowanej wody można traktować jako zanieczyszczenie układu. Knobler i Scott (1982) dają szczegółową analizę zachowania się krzywej współistnienia w takim układzie.

Diagramy fazowe układów binarnych pod wysokimi ciśnieniami stanowią częsty obiekt pomiarów. Wydaje się, że to, czy luka powiększa się, czy maleje ze wzrostem ciśnienia wynika z oddziaływań wiązaniem wodorowym pomiędzy cząsteczkami tego samego i różnego rodzaju. Na przykład układy {2-metoksyetanol(1) + alkany(2)} (Bijl i wsp., 1983) i {metanol(1) + cykloheksan(2)} (Singh i van Hook, 1987b) wykazują powiększanie się luki w miarę wzrostu ciśnienia natomiast {2-butanol(1) + woda(2)} (Moriyoshi i wsp., 1975) - odwrotnie. (Patrz przykład przy omawianiu modelu W-V, rozdz. IV-4.2).

Nukleacja jest zjawiskiem polegającym na samorzutnym rozpadzie homogenicznego roztworu na dwie fazy ciekłe. Pomiar temperatury tego rozpadu daje w rezultacie krzywą spinodalną. W połączeniu z krzywą współistnienia uzyskuje się obszar metastabilny. Istotnym problemem jest sposób wymuszenia "przegrzania" roztworu bez naruszenia mechanicznej stabilności roztworu. Stosowane są w tym celu: wyładowania elektryczne, wzrost ciśnienia, i.t.p. (Howland i wsp. 1980, Clerk i Sengers, 1983).

Według teorii stosunek $\delta T/\Delta T$ powinien pozostawać stały wzdłuż krzywej współistnienia. $\delta T$ jest różnicą temperatur pomiędzy krzywą binodalną a krzywą spinodalną natomiast $\Delta T$ - różnicą pomiędzy temperaturą krytyczną i temperaturą przejścia na krzywej binodalnej. (Oczywiście dla danego składu.) Badania realnych układów w bezpośrednim otoczeniu punktu krytycznego nie potwierdzają tej tezy. Howland i wsp., (1980) zrobili zestawienie dla kilku układów i stwierdzili, że w funkcji temperatury zredukowanej $\varepsilon$ zależność jest nieliniowa. Tłumaczone to jest utrudnioną dyfuzją i powolnym powstawaniem kropel drugiej fazy w pobliżu punktu kry-



http://rcin.org.pl

tycznego.

### V.2.1. **Analiza i opis krzywej współistnienia**

Uzyskanie poprawnego opisu krzywej współistnienia ma podstawowe znaczenie w analizie gdyż w gruncie rzeczy celem jest wyznaczenie składów faz w równowadze. Dopiero ta informacja jest przydatna w dalszych rozważaniach nad punktem krytycznym. W czasach, gdy komputer był narzędziem mało dostępnym najczęściej składy równowagowe odczytywano z graficznej prezentacji krzywej współistnienia. Na tak wyznaczonych składach Cox i Herington (1956), Stein i Allen (1973) prowadzili analizy obu gałęzi krzywej współistnienia osobno w otoczeniu punktu krytycznego. W międzyczasie pojawiły się jednak metody numeryczne pozwalające opisać krzywą binodalną uzyskaną metodą rozpuszczalnościową (Malesińska, 1960a; Malesińska i Malesiński, 1960b; Spinoli i Ferloni, 1974). Metody te opierały się na symetryzacji krzywej współistnienia i odłożenia jej w funkcji różnicy temperatury od temperatury krytycznej. Rogalski i Stryjek (1980) zmodyfikowali równanie Ferloniego i Spinoliego tak, aby można było jednocześnie symetryzować oba ramiona krzywej współistnienia.

Dla układów ciekłych prawa wykładnicze zostały zaadoptowane przez Ley-Koo i Green (1977), natomiast Wegner (1972) wprowadził dodatkowe człony pozwalające na rozszerzenie zakresu temperatur dla stosowania tych równań. Wykazał on, że wykładniki dalszych członów rozwinięcia są sumą wykładnika pierwotnego $\beta$ i wielokrotności wykładnika korekcyjnego $\Delta$, równego 1/2.

$$|x' - x''| = \sum_{i=0} B_i \varepsilon^{(\beta+i\Delta)} \qquad \text{V-1}$$

Prawa wykładnicze opisują również symetralną krzywej współistnienia z wykładnikiem krytycznym $\alpha$ tym samym, który jest odpowiedzialny za zachowanie się ciepła właściwego w otoczeniu punktu krytycznego mieszalności.

$$(x' + x'')/2 = a_0 + a_1\varepsilon + \sum_{i=2} A_i \varepsilon^{[(1-\alpha)+(i-2)\Delta]} \qquad \text{V-2}$$

Powyższe dwa równania pozwalają, poprzez proste zsumowanie, uzyskać bardzo dobre równanie do opisu krzywej współistnienia, pozwalające korzys-



http://rcin.org.pl

tać z danych rozpuszczalnościowych, które są najbardziej rozpowszechnione w literaturze

$$x = A_0 + A_1\varepsilon + \sum_{i=2} A_i \varepsilon^{[(1-\alpha)+(i-2)\Delta]} + f \sum_{i=0} B_i \varepsilon^{(\beta+i\Delta)} \qquad \text{V-3}$$

gdzie $\alpha, \beta$ - wykładniki krytyczne (mogą być parametrami dobieralnymi), $a_0$ - parametr będący jednocześnie estymatą składu krytycznego, f - mnożnik równy 1/2 dla $x > x_c$ -1/2 dla $x < xc$. Ilość współczynników A i B zależy od zakresu temperatur w jakim znajdują się dane. Równanie powyższe stanowi dobre narzędzie interpolacyjne przy opracowywaniu danych rozpuszczalnościowych jak również równowagowych. Porównano je z powszechnie stosowanymi równaniami Coxa (Cox i Herington, 1956) oraz Francosiniego (Spinoli i Ferloni, 1974) na około 50 układach różnego typu (Łuszczyk i Stryjek, 1984b) i uzyskano conajmniej dwukrotne zmniejszenie odchylenia standardowego oraz brak jakichkolwiek odchyleń systematycznych, które to są obserwowane przy stosowaniu wymienionych równań.

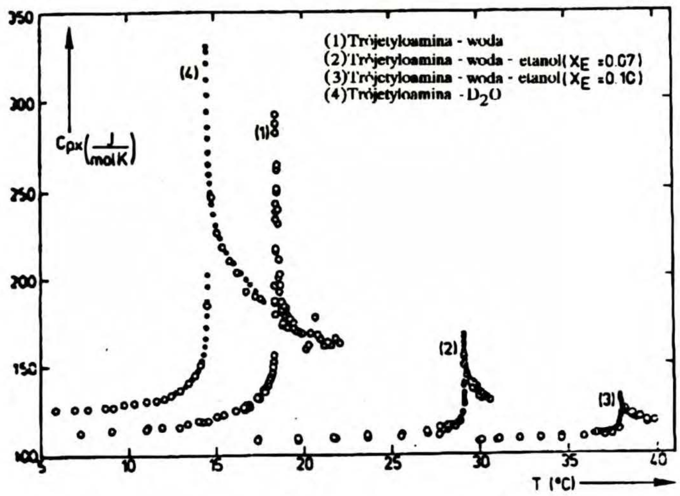
Podobne równania przedstawili niezależnie Viner i Smith (1981) i Vnuk (1983a,b), z tym, że Vnuk podał również równanie do opisu luki zamkniętej. Ich zdolność do opisu krzywej współistnienia jest podobna do zdolności omówionego równania.

## V.3. CIEPŁO WŁAŚCIWE

Pomiary ciepła właściwego w otoczeniu punktu krytycznego są, relatywnie do innych wielkości termodynamicznych, dość często spotykane w literaturze. Wynika to z tego, że ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem dla składu krytycznego ($C_{p,x}$) jest odpowiednikiem ciepła właściwego w stałej objętości ($C_v$) uładów jednoskładnikowych (Scott, 1978). Z teorii wynika, że logarytmiczna dywergencja $C_{p,x}$ jest rządzona wykładnikiem $\alpha$, którego przewidywana teoretycznie wartość wynosi ok. 0.1. Wśród badanych układów są: {kwas izomasłowy(1) + woda(2)} (Pelger i wsp., 1981a,b; Klein i Woermann, 1975), {perfluorometylocykloheksan(1) + czterochlorek węgla(2)} (Pelger i wsp., 1981a; Schmidt i wsp., 1959), {trójetyloamina (1) + woda(2)} (Bloemen i wsp., 1980), {dwusiarczek węgla(1) + acetonitryl(2)} (Govindarajan i wsp., 1973). Z powyższego, niekompletnego zestawienia wynika, że badane pod tym względem układy reprezentują pełną



http://rcin.org.pl




Rys. V-1. Zależność ciepła właściwego od temperatury dla układu {trójetyloamina(1) + woda(2)}

gamę oddziaływań międzycząsteczkowych.

Na rysunku V-1 przedstawione jest typowe zachowanie się ciepła właściwego w funkcji temperatury w układach ciekłych na przykładzie pomiarów układu {trójetyloamina(1) + woda(2)}. Ponadto rysunek ilustruje wpływ podstawienia izotopowego ($D_2O$) na temperaturę krytyczną, a także destrukcyjny wpływ zanieczyszczeniem trzecim składnikiem (etanol) na zależność $C_{p,x}$ od temperatury.

W pracy Pelgera i wsp. (1981a) wykonano pomiary dla dwóch układów posiadających górny ($c$-$C_6F_{11}CF_3$ + $CCl_4$) i dolny punkt krytyczny (kw. *i*-masłowy + $H_2O$) i stwierdzono zgodność, w granicy błędu eksperymentalnego, zachowania się układu z przewidywaniami teoretycznymi zarówno co do znaków amplitud (różnych dla górnego i dolnego punktu krytycznego) jak i wykładnika $\alpha$.

Bloemen i wsp. (1980) dla układu trójetyloaminy z ciężką wodą (LCST) stwierdzili zgodność z postulowaną stałością stosunku amplitud (Levelt-Sengers, 1983) obliczonych powyżej i poniżej $T_c$. Pomiary dla tego układu wykonano kalorymetrem skaningowym co dawało ok. 20000 punktów pomiarowych na serię. Osiągnięto również w ten sposób granicę możliwości podejścia do punktu krytycznego. (Wartość najbliższej temperatury pomiaru wyrażonej w parametrze zredukowanym $\varepsilon$ wynosiła $7 \cdot 10^{-6}$, co w skali



http://rcin.org.pl

normalnej daje ułamek milikelwina).

## V.4. ENTALPIA MIESZANIA

Skonstruowanie skaningowego kalorymetru rozcieńczalnikowego, obok przepływowego, pozwoliło na wykonywanie dużej liczby dokładnych pomiarów izotermicznych. Ewing i wsp. (1985) wykonali, bodajże pierwsi, serię pomiarów entalpii mieszania ($H^E$) w bezpośrednim otoczniu punktu krytycznego układu {metanol(1) + cykloheksan(2)}. Łącznie zmierzono 11 izoterm w zakresie 1.3 K, z których najbliższa temperaturze krytycznej była 6 mK powyżej $T_c$. Istnieje pewne podobieństwo pomiędzy zachowaniem $H^E$ i nadmiarowej objętości mieszania. Obie te funkcje są pochodnymi energii swobodnej Gibbsa. Są uzyskiwane z pomiarów bezpośrednich i jeśli są one wykonane z dużą dokładnością, możliwe jest na ich podstawie wyliczenia drugiej pochodnej względem składu. Wielkość ta jest stosowana z kolei do weryfikacji zachowania się układu w otoczeniu punktu krytycznego. Rezultaty swych pomiarów autorzy przeanalizowali z zastosowaniem parametrycznego równania stanu i wyznaczenia, drogą pośrednią, wykładników krytycznych $\beta$ i $\gamma$. (Ewing i wsp., 1986).

Podobne pomiary, w tego samego typu kalorymetrze, przeprowadzili Marsh i Rogers (1989) dla układu {nitroetan(1) + cykloheksan(2)}. Autorzy ci zmierzyli 6 izoterm w zakresie 2 K, z czego jedna była poniżej punktu krytycznego natomiast najbliższa $T_c$ - 12 mK powyżej. W pracy tej szczególną uwagę zwrócono na oczyszczenie składników. Np. zawartość wody w nitroetanie badano spektroskopią IR i oceniono jej stężenie na $10^{-5}$ ułamka molowego. Również tutaj przeprowadzono analizę wyników stosując parametryczne równanie stanu, lecz autorzy nie podali wyników numerycznych.

## V.5. NADMIAROWA OBJĘTOŚĆ MIESZANIA

Nadmiarowa objętość mieszania ($V^E$) jest, podobnie jak entalpia mieszania, wielkością pochodną entalpii swobodnej. Badania $V^E$ w otoczeniu punktu krytycznego prowadzone były dla niewielu układów. Tak więc badane były: {metylocykloheksan(1) + perfluorometylocykloheksan(2)}



http://rcin.org.pl

(Kumaran i McGlashan, 1980), {trójetyloamina(1) + woda(2)}, (Letcher i Spitieri, 1983), {heksan(1) + perfluoroheksan(2)} (Block i wsp., 1981). Wszystkie te układy badane były przy użyciu dylatometrów rozcieńczalnikowych. Wcześniejsze badania tego ostaniego układu (Gaw i Scott, 1971) wykonane były metodą densymetryczną i wymagały powtórzenia, chociaż metody densymetryczne również są stosowane do badań w otoczeniu punktu krytycznego mieszalności (Widom i Khosla, 1980).

Dla izotermy najbliższej temperatury krytycznej możliwa jest próba obliczenia wykładnika λ.

$$(V^E)_{x_c} = E_0 + E_1(x-x_c) + E_2|x-x_c|^{\lambda} \qquad \text{V-4}$$

$$(dV^E/dx)_{x_c} = E_3 + E_4(x-x_c)/|x-x_c|\cdot|x-x_c|^{(\lambda-1)} \qquad \text{V-5}$$

Powyższe równania zostały wyprowadzone ze skalowanego równania stanu. Wartość wykładnika λ=2.8 oraz jego zależność od temperatury i stężenia jest szczegółowo dyskutowana przez Blocka i wsp. (1981). Dla układu badanego w tej pracy wartość tego wykładnika wynosi λ=2.84±0.03 (Łuszczyk, 1988), czyli jest zgodny, w zakresie błędu eksperymentalnego, z wartością teoretyczną.

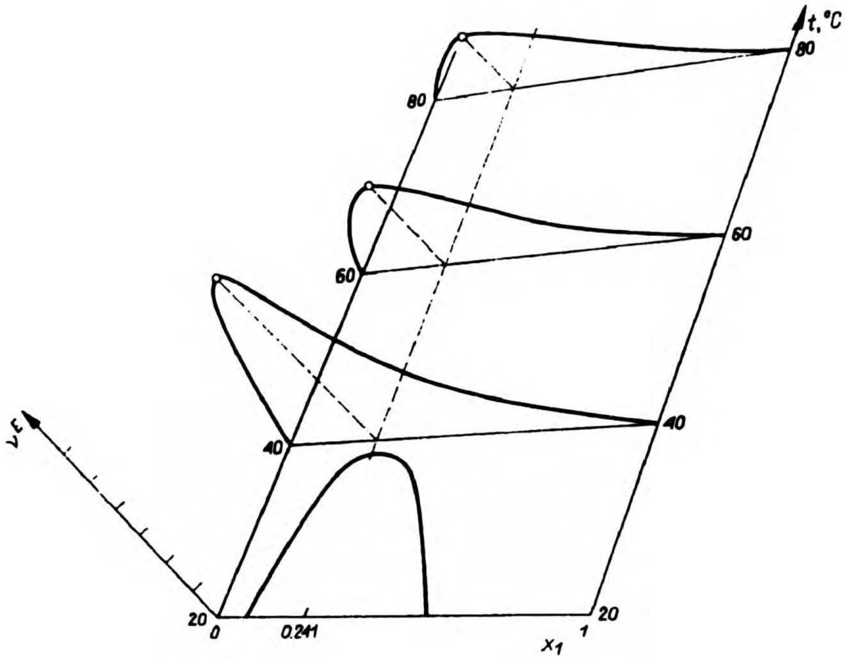
Niejako naturalnie związany z pomiarem $V^E$ jest współczynnik rozszerzalności termicznej. Bada się go za pomocą dylatometrów. W myśl teorii punktu krytycznego powinien on wykazywać dywergencję, której amplituda powiązana jest z linią krytyczną układu dwuskładnikowego. Według Kleina i Woermanna (1976) współczynnik ten przewiduje poprawnie zależność ciśnieniową temperatury krytycznej ($dT_c/dP$) dla wielu układów.

## V.6. ZJAWISKA TRANSPORTOWE

Do zjawisk transportowych powszechnie zalicza się lepkość, dyfuzję i przewodnictwo cieplne. Najczęściej badaną własnością spośród wymienionych jest lepkość, która jest mierzona wprost. Własność ta wykazuje bardzo duży wzrost w bezpośrednim otoczeniu punktu krytycznego. Najczęściej badana jest w funkcji temperatury dla składu bliskiego krytycznemu. Na rysunku V-2 przedstawiona jest przykładowa "lepkość nadmiarowa" (jako



http://rcin.org.pl




Rys.V-2. Ilustracja zależności "nadmiarowej lepkości" od temperatury i składu dla układu {3-MOPN(1) + woda(2)}

różnica pomiędzy lepkością zmierzoną a udziałami wniesionymi przez czyste składniki) układu {3-MOPN(1) + woda(2)} (Łuszczyk i Stryjek, 1978). Widać tu wyraźne "przygotowywanie" się układu do przejścia przez punkt krytyczny dość daleko od temperatury krytycznej. Wzrost lepkości związany jest ze wzrostem długości korelacji i powstawaniem klusterów, dla których rośnie energia swobodna przepływu $G^*$.

W literaturze istnieje niewiele danych o takich pomiarach, a istniejące dotyczą niewielkiej liczby układów. Wynika to z trudności eksperymentu. Dokładne pomiary można uzyskać właściwie w wiskozymetrach typu Oswalda, odpowiednio zmodyfikowanych, np. takich, które opisano w Book of ASTM Standards (1969). Ponieważ jest to układ otwarty, trzeba liczyć na utratę bardziej lotnego składnika. Stąd do pomiarów wybierane są układy posiadające temperaturę krytyczną bliską pokojowej, jak np. układ {anilina(1) + cykloheksan(2)} (D'Arrigo i wsp., 1977), którego temperatura krytyczna wynosi ok. 303 K. Aby uniknąć zmiany składu Sada i wsp. (1977) zbudowali wiskozymetr rewersyjny dla pomiarów układu {nitrobenzen(1) + pentan(2)} ($T_c$ ok. 300 K; temperatura wrzenia pentanu ok. 310 K). Po przygotowaniu składu krytycznego wiskozymetr był zatapiany. Pomiar prowadzono obracając wiskozymetr i mierząc czas przepływu w obie strony kapilary. Innym sposobem na zapobieżenie utraty jednego ze składników jest stosowanie dużej ilościowo próbki połączonej z rezerwu-



http://rcin.org.pl

arem wiskozymetru.

Analiza danych lepkości kinematycznej pozwala wyznaczyć lepkościowy wykładnik krytyczny $\nu$. Podstawową trudnością jest wydzielenie lepkości podstawowej, gdyż lepkość w otoczeniu punktu krytycznego jest traktowana, podobnie jak inne statyczne wielkości termodynamiczne, jako składająca się z dwóch udziałów: regularnego i anomalnego. Również z pomiarów lepkości można uzyskać mieszany współczynnik dyfuzji. Najczęściej pomiary lepkości łączone są z pomiarami rozpraszania światła, gdyż na ich podstawie można określić długość korelacji i odpowiednie wykłdniki krytyczne $\psi$ i $\gamma$. Różnica między tymi wykładnikami daje z kolei wykładnik rządzący dywergencją współczynnika dyfuzji.

Innym, dość nietypowym zastosowaniem pomiarów lepkości w otoczeniu punktu krytycznego jest wykorzystanie ich do określenia krzywej współistnienia i obliczenia wykładnika krytycznego $\beta$ (Dega-Dałkowska, 1980).

## V.7. INNE WIELKOŚCI FIZYKOCHEMICZNE

Poza wymienionymi wielkościami termodynamicznymi również inne wielkości fizykochemiczne wykazują osobliwości w otoczeniu punktu krytycznego. Są to własności pochodne, lub w jakikolwiek sposób zależne od ściśliwości lub ciepła właściwego. Ciekawe zależności obserwuje się dla tzw. nieliniowego efektu dielektrycznego (NDE). W otoczeniu punktu krytycznego następuje wzrost podatności dielektrycznej. Zjawisko to było badane szczegółowo przez Piekarę (1939) i badania tego efektu, co bardzo ciekawe, prowadzone są głównie w Polsce (Majgier-Baranowska, 1980; Majgier-Baranowska i wsp., 1981). Pnadto obserwuje się w otoczeniu punktu krytycznego wzrost stałej Kerra (Pyżuk i wsp., 1979, 1980). Badania własności elektrycznych pozwalają przewidzieć potencjalne wystąpienie punktu krytycznego, gdyż np. efekt NDE pojawia się dość daleko od temperatury krytycznej[†] .

---

[†] Np. na podstawie zależności NDE od składu w temperaturze pokojowej dla układu {nitrometan + acetonitryl} sam stwierdziłem rozpad na dwie fazy w temperaturze ok 275 K.



http://rcin.org.pl

Zjawiskiem nierozerwalnie związanym z punktem krytycznym jest rozpraszanie światła. Pomiar kątowego rozpraszania wymaga dość skomplikowanej i specjalizowanej aparatury, a jednak należy do częściej wykonywanych w badaniach punktu krytycznego. Sam pomiar jest również skomplikowany i należy uwzględnić wiele czynników zakłócających takich jak rozpraszanie wielokrotne, geometria próbki i.t.d. Przyczyną jest prawdopodobnie spora ilość informacji, jaka może być uzyskana z tych pomiarów (Chang i wsp. 1979). Do najważniejszych należy wzrost długości korelacji i wykładnik nią rządzący. Inną wielkością wykazującą nietypowe zachowanie jest pochłanianie ultradźwięków, który to efekt jest zależny od częstotliwości. Tłumaczone to jest anomalnym zachowaniem się współczynnika ściśliwości i związanymi z tym fluktuacjami gęstości (Jaschul i wsp. 1984).



http://rcin.org.pl

# VI CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

## VI.1. WYBÓR UKŁADU. POMIARY WSTĘPNE

Jako przedmiot badań wybrano układ 3-metoksypropionitryl (3-MOPN) + woda. Temperatura krytyczna mieszania tego układu jest nieco wyższa od pokojowej; oba składniki mają zbliżone gęstości w otoczeniu punktu krytycznego, co redukuje znacznie efekt grawitacyjny; podobne współczynniki załamania światła powodują, że opalescencja krytyczna nie zaburza obserwacji współistniejących faz, chociaż stwierdzenie występowania powierzchni międzyfazowej jest utrudnione.

Innym czynnikiem predestynującym układ do badań jest łatwa dostępność składników. Woda nie wymaga komentarza, natomiast 3-MOPN może być prosto zsyntetyzowany z łatwo dostępnych składników. Oczyszczanie jego jest również proste. Metoda syntezy i oczyszczania jest opisana w dalszej części rozdziału. 3-MOPN jest związkiem mało znanym, tak więc jego budowa, własności i zachowanie się w innych układach są opisane we wstępie rozdziału VIII poświęconego dyskusji wyników pracy.

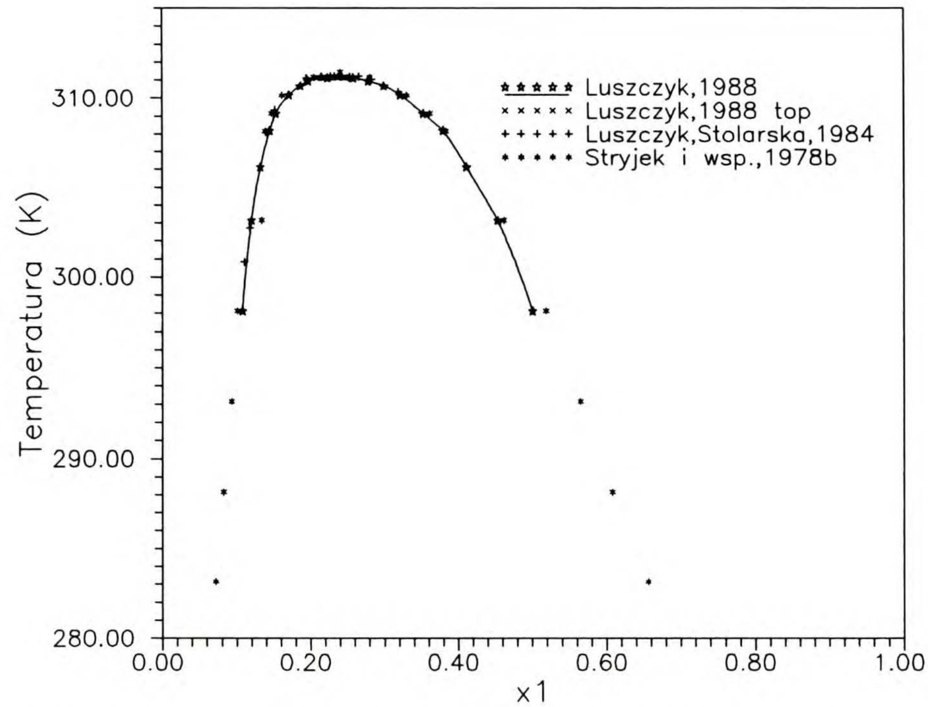
### VI.1.1. **Krzywa współistnienia**

Krzywa rozpuszczalności tego układu była badana uprzednio (Stryjek i wsp., 1978b; Łuszczyk i Stolarska, 1984) metodą ampułkową. Wyniki przedstawiono na rys. VI-1. Ponadto, przy okazji pomiarów nadmiarowej objętości $V^E$ (Łuszczyk, 1988) wyznaczono składy równowagowe dla szeregu temperatur (na rys. VI-1. uzyskane składy równowagowe są połączone linią) oraz dokładnie określono temperaturę i skład krytyczny metodą opisaną w rozdziale V-2. Rezultaty, dla porównania tych dwóch metod, podane są również na rys. VI-1. Dane Stryjka i wsp. (1978b) pokrywają większy zakres temperatur, lecz składy równowagowe uzyskane zostały przez interpolację graficzną danych rozpuszczalnościowych. Co prawda istnieje pewna rozbieżność wyników w zakresie niższych temperatur, ale jest to zrozu-



http://rcin.org.pl

miałe przy stosowaniu różnych metod. Istnieje jednak zupełnie dobra zgodność w zakresie temperatur istotnych z punktu widzenia tej pracy.




Rys. VI-1. Krzywa współistnienia układu {3-MOPN(1) + woda(2)}.

Tablica VI-1.

Składy równowagowe dwóch faz ciekłych układu {3-MOPN(1) + woda(2)} wyznaczone na podstawie pomiarów nadmiarowej objętości mieszania.

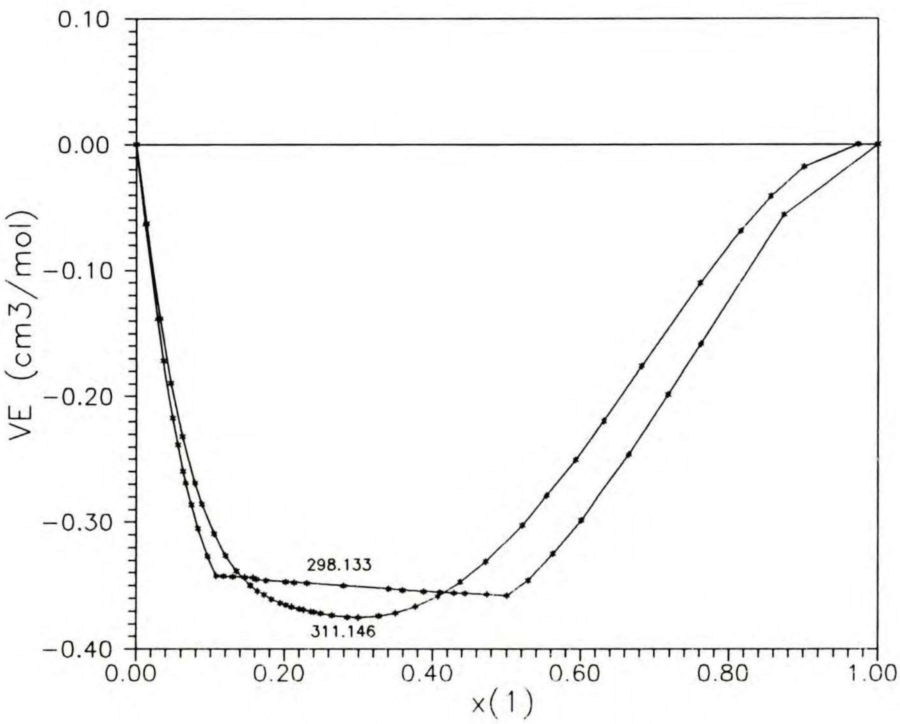
| T/K | ε | faza dolna | | | faza górna | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $x_1$ | $x_{1obl}$ | $\delta x_1$ | $x_1$ | $x_{1obl}$ | $\delta x_1$ |
| 298.133 | 0.418E-01 | 0.1078 | 0.1046 | 0.0032 | 0.5005 | 0.5034 | -0.0029 |
| 303.153 | 0.256E-01 | 0.1202 | 0.1225 | -0.0023 | 0.4535 | 0.4518 | 0.0017 |
| 306.144 | 0.160E-01 | 0.1323 | 0.1349 | -0.0026 | 0.4115 | 0.4105 | 0.0010 |
| 308.180 | 0.952E-02 | 0.1454 | 0.1470 | -0.0016 | 0.3797 | 0.3742 | 0.0055 |
| 309.150 | 0.640E-02 | 0.1536 | 0.1556 | -0.0020 | 0.3529 | 0.3525 | 0.0004 |
| 310.176 | 0.310E-02 | 0.1714 | 0.1702 | 0.0012 | 0.3218 | 0.3228 | -0.0010 |
| 310.679 | 0.149E-02 | 0.1867 | 0.1833 | 0.0034 | 0.2998 | 0.3018 | -0.0020 |
| 310.943 | 0.642E-03 | 0.1972 | 0.1959 | 0.0013 | 0.2783 | 0.2851 | -0.0068 |
| 311.122 | 0.674E-04 | 0.2234 | 0.2181 | 0.0053 | 0.2583 | 0.2603 | -0.0020 |

Krzywą współistnienia uzyskaną w trakcie pomiarów $V^E$ opisano równaniem V-3 omówionym w rozdz. V.2.1. W tablicy VI-1. zamieszczone są numeryczne wartości tak uzyskanych składów równowagowych, jak i oblicz-



http://rcin.org.pl

ne z wygładzenia danych. Te ostatnie wykorzystane będą w dalszych korelacjach. Parametr $\varepsilon$ jest temperaturą zredukowaną ($\varepsilon = |T - T_c|/T_c$), który jest jednocześnie miarą "odległości" od punktu krytycznego. Przypomnieć należy, że najlepsze pomiary metodą ampułkową pozwalaj otrzymać wartość tego parametru rzędu $10^{-6}$. Ponieważ krzywizna funkcji $V^E$ zdąża do 0, wyznaczone składy w bezpośrednim sąsiedztwie temperatury krytycznej są obarczone błędem, dyskutowanym w pracy Łuszczyka (1988). Jednakże błąd ten w skali rysunku jest niewidoczny.




Rys. VI-2. Nadmiarowa objętość mieszania układu {3-MOPN(1) + woda(2)} w temperaturze 298.133 i 311.146 K.

### VI.1.2. **Nadmiarowa objętość mieszania**

Nadmiarowa objętość mieszania ($V^E$) układu była oznaczona uprzednio metodą dylatometryczną (Łuszczyk i Stryjek, 1978) dla temperatur powyżej temperatury krytycznej. Uzyskane wyniki są obarczone znacznym błędem spowodowanym konstrukcją zastosowanego dylatometru. Pomiary powtórzono w trakcie pracy stosując dylatometr rozcieńczalnikowy Kumarana i McGlashana (1979) oraz metodykę pomiaru opracowaną przez Chylińskiego (1987). Wyniki numeryczne pomiarów zostały opublikowane (Łuszczyk 1988) i nie są



http://rcin.org.pl

zamieszczone w tej pracy. Na rysunku VI-2. zaprezentowana jest zależność $V^E$ od składu w temperaturach 298.133 i 311.146 K, to jest znacznie poniżej i 3 mK powyżej temperatury krytycznej mieszalności.

## VI.2. PRZEGLĄD METOD POMIARÓW RÓWNOWAGI CIECZ-PARA

W literaturze opisano szczegółowo wiele metod i aparatów stosowanych do pomiarów prężności pary (Malanowski, 1974; Aim i Hala, 1988). Generalnie podział metod pomiaru równowag ciecz-para wynika ze sposobu pracy aparatu i dzieli się na metody dynamiczne i statyczne.

### VI.2.1. **Metody dynamiczne**

W metodzie dynamicznej następuje obieg fazy parowej i ciekłej w aparacie na skutek wrzenia substancji. Ciśnienie układu jest utrzymywane na stałym poziomie i mierzona jest temperatura wrzenia. Metoda wymaga również oznaczenia przynajmniej składu fazy ciekłej pozostającej w równowadze z parą, jeśli pomiar dotyczy mieszanin. Szczegółowy przegląd tych metod przedstawił Malanowski (1982). Metody tej grupy nie nadają się do pomiaru układów tworzących dwie fazy ciekłe.

### VI.2.2. **Metody statyczne**

Zasada metody statycznej polega na pomiarze ciśnienia całkowitego nad roztworem w stałej temperaturze. Chociaż zasada jest bardzo prosta, to zasadnicze trudności wynikają z konieczności operowania substancjami całkowicie odgazowanymi. W literaturze opisano wiele sposobów odgazowania, przechowywania i przenoszenia substancji do aparatury. Najbardziej typowym postępowaniem jest odgazowanie substancji poprzez wielokrotne zamrożenie, odpompowanie do próżni i rozmrożenie lub wręcz destylację substancji pod wysoką próżnią. Następnie próbki przemrażane są do ampułek, a przed pomiarem są przenoszone do aparatu również poprzez przemrożenie. Ten sposób postępowania jest względnie prosty w przypadku operowania substancjami łatwo wrzącymi. Trudności rosną w miarę wzrostu temperatury wrzenia i w celu ich ominięcia opracowano kilka metod prze-



http://rcin.org.pl

noszenia substancj do naczynia równowagowego np. za pomocą systemu biuret (Murray i Martin, 1975) czy też zastosowania specjalnych strzykawek dozujących. Ta ostatnia metoda, opisana w wielu publikacjach przeglądowych (Aim i Hala, 1988), wydaje się szczególnie atrakcyjna ze względu na możliwość uzyskania dużej liczby punktów eksperymentalnych w funkcji składu w jednym cyklu pomiarowym. Z perspektywy czasu wydaje się, że trudności techniczne tej metody są duże gdyż nie obserwuje się w literaturze jej rozwoju. Poniekąd potwierdzają to obserwacje poczynione w trakcie tej pracy i opisane niżej.

## VI.3. WYBÓR I OPIS ZASTOSOWANEJ METODY

Jak wiadomo, nie można zbudować uniwersalnej aparatury do pomiarów równowag ciecz-para. O wyborze metody decyduje cel, w jakim wykonuje się pomiary. W niniejszej pracy równowagę ciecz-para zmierzono metodą statyczną. Pomiary tą metodą uznawane są za bardzo dokładne, pod warunkiem, że operuje się substancjami całkowicie odgazowanymi, a temperatura układu jest stabilna i dokładnie zdefiniowana. Dokładność wynika z istnienia prawdziwej równowagi w układzie pozbawionym przepływów mas i ciepła. Ponadto metoda nie wymaga analizy współistniejących faz. Wielkości te są obliczane w trakcie opracowywania danych na podstawie informacji o masach wprowadzonych substancji. W przypadku badanego układu analiza składu którejkolwiek z faz byłaby bardzo trudna (podobne gęstości i współczynniki załamania światła, bardzo trudna analiza chromatograficzna). Podstawową wadą metody statycznej jest jej czasochłonność, lecz znów, ze względu na cel pracy nie był to czynnik istotny.

Celowe wydawało się zbudowanie urządzenia, z dozowaniem ciągłym składników czystych ze specjalnych dozowników, pracującego w warunkach izotermicznych. Niestety, próby wykazały, że nie ma gwarancji absolutnej szczelności aparatury. Wymagane przejścia szkło - metal z przetopami kowarowymi oraz uszczelnienia elastomerami, konieczne ze względu na delikatność aparatury, nie zdały egzaminu. Sprawdzono wiele rodzajów tworzyw "O"-ringów lecz za każdym razem długotrwałe pomiary wykazywały wnikanie par wody (która jest medium termostatującym) do naczynia równowagowego. Być może, inny system pomiaru ciśnienia pozwoliłby na wykonanie aparatury z metalu, co umożliwiłoby zastosowanie dozowania ciągłego.



http://rcin.org.pl

Wobec powyższego zdecydowano się zbudować aparat, wzorując na opisanym w pracy Heady i Cahn'a (1973). Jest to wersja "klasyczna", opisana w literaturze przez wielu autorów. Wprowadzono jednak kilka istotnych ulepszeń, przedstawionych w dalszej części.

## VI.4. OPIS STANOWISKA BADAWCZEGO

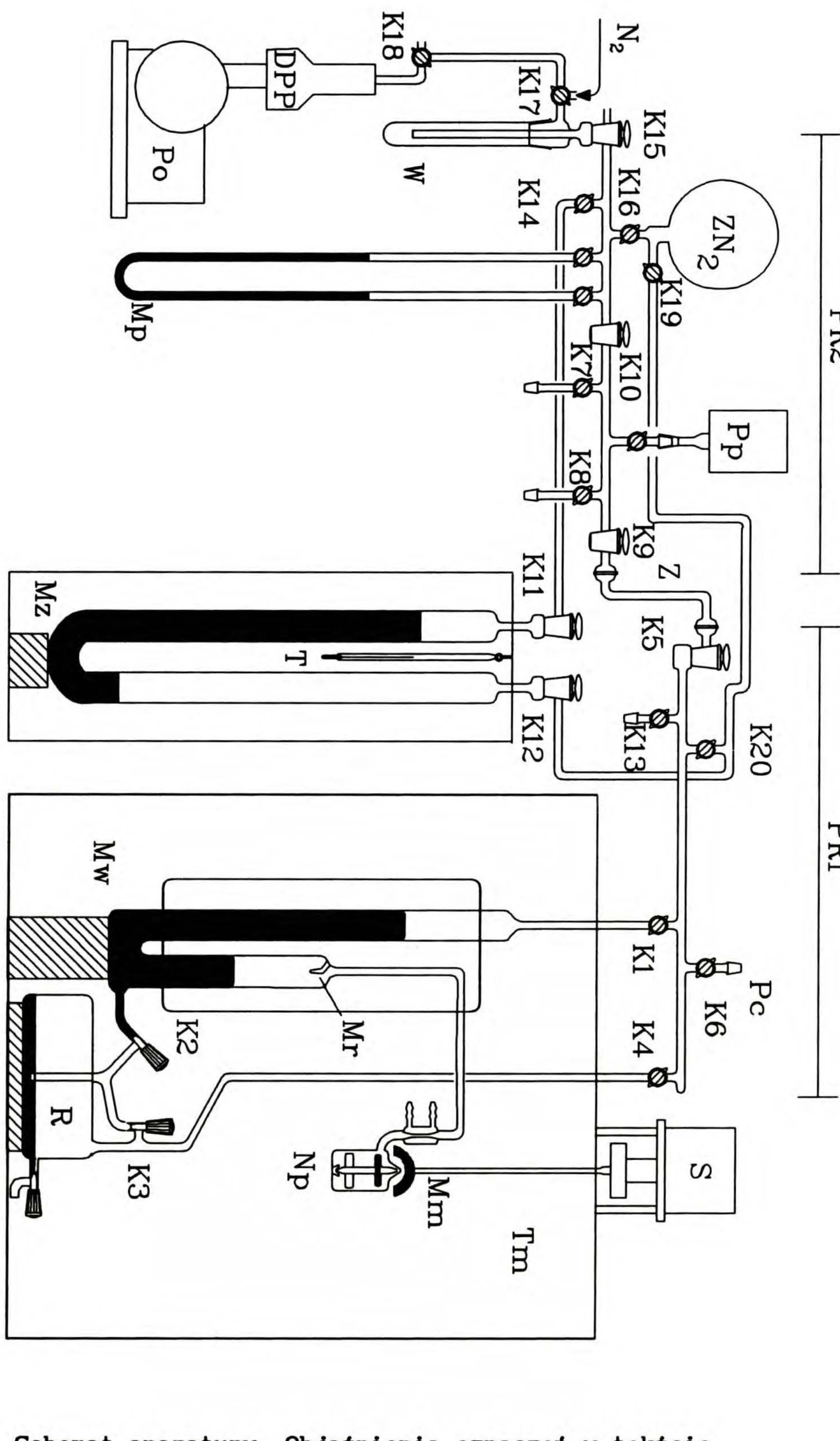
Zestaw do pomiarów prężności par metodą statyczną zbudowany jest z trzech zasadniczych części: termostatowanego manometru wewnętrznego z dołączonym naczyniem równowagowym, manometru zewnętrznego oraz linii wysokiej próżni. Schemat układu przedstawiony jest na rysunku VI-3. Poszczególne elementy układu omówione są w/g oznaczeń na rysunku.

**Tm** - TERMOSTAT został szczegółowo opisany w pracy doktorskiej K. Chylińskiego (1987). Tutaj opisane są tylko modyfikacje i usprawnienia. Zbudowany jest on w formie prostopadłościanu ze szkła epoxydowego o wymiarach 350x600x750 mm i pojemności ok. 150 $dm^3$. Grubość ścianek wynosi 22 mm. W ścianach przeciwległych o najdłuższym boku wstawione są okna z szyb płasko-równoległych, o grubości 6 mm, o wymiarach 150x400 mm. Ściany termostatu pokryto dodatkowo sklejką o grubości 20 mm w celu podwyższenia stabilności temperatury. Termostat umieszczony jest na podnośniku umożliwiającym opuszczanie zbiornika przy nieruchomej pokrywie, do której umocowana jest również cała aparatura. Jako układ wymuszający obieg cieczy termostatującej zastosowano cztery turbiny, zamocowane do pokrywy, umieszczone w narożach. Prędkości obrotowe turbin są parami różne dla uzyskania przepływu wody termostatującej zarazem turbulentny i laminarny co zapewnia maksymalną stabilność temperatury. Naroża dna zaokrąglono kształtkami z blachy aby zapewnić łatwiejszą cyrkulację wody. Termostat wyposażony jest w grzałkę o mocy 1400 W, oraz w chłodnicę wodną. W przeciwległym końcu (od strony wolniejszych turbin) umieszczona jest czujka regulatora temperatury (UNIPAN typ 650), przy pomocy którego jest kontrolowana temperatura.

Wnętrze termostatu oświetlone jest przez tylną szybę lampą jarzeniową o mocy 2x8 W z matowym kloszem. Położenie lampy jest regulowane w sposób płynny.



http://rcin.org.pl




Rys.VI-3. Schemat aparatury. Objaśnienia oznaczeń w tekście.

**Mw - MANOMETR WEWNĘTRZNY** zbudowany jest z kalibrowanych rur ze szkła pyreksowego o precyzyjnej średnicy wewnętrznej 22 mm. Ramię od strony na-



http://rcin.org.pl

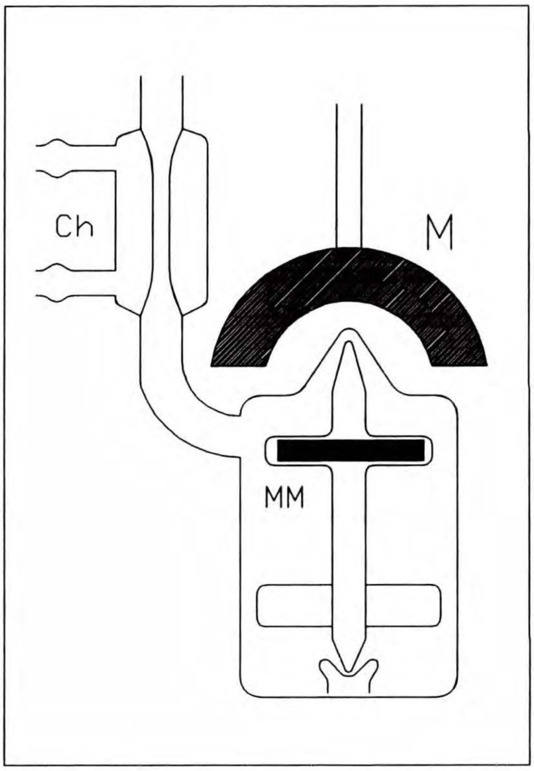
czynia pomiarowego **Np** jest krótsze w celu zmniejszenia objętości fazy parowej. W miejscu zwężenia umieszczony jest znacznik wewnętrzny **Mr** wyznaczający część kalibrowaną i niekalibrowaną. Objętość niekalibrowana jest wyznaczana każdorazowo po zmianie naczynia równowagowego, natomiast kalibrowana - z geometrii manometru. Dłuższe ramię manometru dołączone jest do kanału próżniowego **PR1** poprzez kran **K1**. Dolna część manometru podłączona jest do rezerwuaru rtęci **R** o pojemności ok. 300 $cm^3$. Rezerwuar jest odcinany od manometru poprzez kran **K2**, natomiast odpowietrzanie i zapowietrzanie rezerwuaru zapewniają krany **K3** i **K4** łączące go z kanałem próżniowym. Kran **K2** zabezpiecza przed cofaniem się rtęci do rezerwuaru pod wpływem ciśnienia panującego w układzie. Ma to szczególnie znaczenie przy pomiarach ciśnień zbliżonych do atmosferycznego. Oba ramiona manometru wyposażone są w maski (nie przedstawione na rysunku) w postaci metalowych, cienkościennych i poczernionych walców miedzianych o długości ok. 100 mm ze szczelinami w części centralnej o szerokości 1 mm, przesuwane wzdłuż osi manometru i sterowane z zewnątrz. Umożliwiają one uzyskanie ostrego obrazu granicy powierzchni rtęci i zapobiegają refleksom świetlnym.

**PR1** - LINIA PRÓŻNIOWA części ruchomej aparatury wyposażona jest w wejście do podłączenia pomiaru próżni **Pc**, złącza manometru zewnętrznego, zasilania gazowym azotem (**K20**) oraz urządzenia do tłuczenia ampułek (**K13**). Podłączenie do głównej linii próżniowej, odcinane kranem **K5**, poprzez złącze **Z** ze szlifami kulistymi pozwala na wyjęcie aparatu wraz z manometrem (**Mw**) i rezerwuarem (**R**) z termostatu i zastąpienie go w razie potrzeby innym urządzeniem pomiarowym.

**PR2** - GŁÓWNA LINIA PRÓŻNIOWA wykonana jest ze szklanej rury pyreksowej o średnicy ok. 15 mm, do której dołączone są, poprzez wymrażarkę **W**: dyfuzyjna pompa próżniowa **DPP** oraz pompa olejowa **Po**; wejście do zasilania układu suchym azotem **N2**; manometr pomocniczy **Mp** o długości ok 600 mm (służący do kontroli napełniania zbiornika azotu **ZN2**); wyjście próżniowe jednego z ramion manometru zewnętrznego zamykana kranem **K16**; dwa wyprowadzenia zamykane kranami **K7** i **K8**, zakończone szlifami. Dołączone są one do części kanału ograniczonej z obu stron kranami **K9** i **K10**; część ta jest wyposażona w wyjście do pomiaru próżni **Pp** i służy do odgazowania substancji czystych i przygotowania ampułek.



http://rcin.org.pl




Rys. VI-4. Budowa naczynia pomiarowego (**Np**).

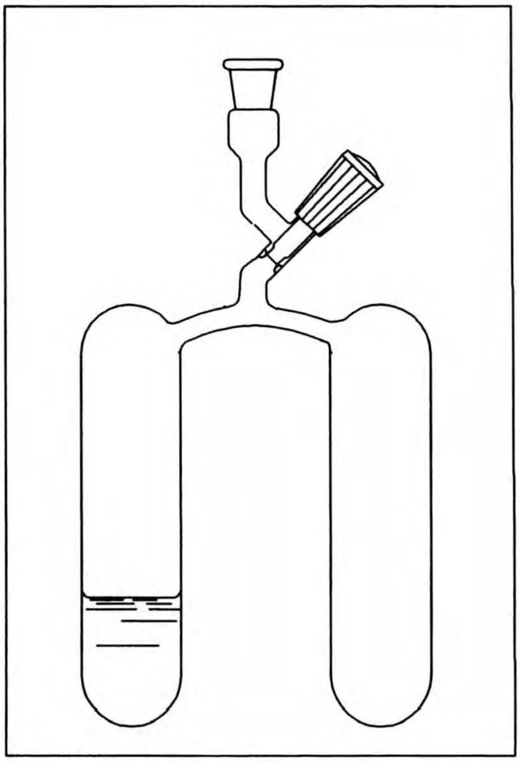
**Np** - NACZYNIE POMIAROWE przedstawione jest na rysunku VI-4. Zbudowane jest w kształcie walca ze szkła pyreksowego o wymiarach orientacyjnych 55 x 70 mm. Wewnątrz wbudowane jest mieszadło szklane **MM** z zatopionym rdzeniem magnetycznym w górnej jego części. Mieszanie fazy ciekłej i parowej wymuszane jest zewnętrznym magnesem **M** poruszanym silnikiem elektrycznym z regulowaną prędkością obrotową. Przy odpowiedniej intensywności mieszania uzyskiwane jest bardzo szybkie (ok. 15 min.) dojście do stanu równowagi fazowej, nawet jeśli były obecne dwie fazy ciekłe. Połączenie naczynia z manometrem **Mw** o średnicy wewn. 10 mmm wyposażono w małą chłodniczkę wodną **Ch**, zasilaną z zewnątrz, do zabezpieczenia przed destylacją substancji z naczynia na powierzchnię rtęci. Jest to szczególnie ważne w trakcie zmiany temperatury w termostacie, w czasie którego występują różnice temperatur. W czasie pomiaru chłodnica jest odłączona.

**Mz** - MANOMETR ZEWNĘTRZNY zbudowany jest, podobnie jak manometr wewnętrzny, z kalibrowanych rur ze szkła pyreksowego o średnicy wewnętrznej 22 mm. Oba ramiona o długości roboczej >500 mm zakończone są kranami



http://rcin.org.pl

próżniowymi, z których **K11** podłączony jest do głównego kanału próżniowego, a **K12** do układu zasilania azotem. Cały manometr zamontowany jest w obudowie tekstolitowej z przezroczystymi ściankami. Obudowa umieszczona jest na trójkątnym stoliku z poziomnicą i regulowanymi nóżkami. Ramiona manometru wyposażone są również w opisane wcześniej maski ułatwiające pomiar poziomu rtęci. Wewnątrz obudowy znajduje się termometr rtęciowy T o dokładności 0.1 K pozwalający mierzyć aktualną temperaturę. Manometr oświetlony jest od tyłu za pomocą 8 W świetlówek z matowym kloszem. Nie powoduje to zbędnego ogrzewania manometru.



Rys.VI-5. Przyrząd do odgazowywania składników mieszaniny.

Wspomniany system zasilania azotem jest uruchamiany, jeśli w naczyniu równowagowym panuje ciśnienie większe niż 50 kPa (350 mmHg). Dopływ azotu ze zbiornika **ZN2** poprzez krany **K19** i **K6** (przy zamkniętym kranie **K5** i otwartym **K1** i **K12**) powoduje rozkład ciśnienia na oba manometry. Zwiększa to zakres pomiarowy układu do ok. 100 kPa.

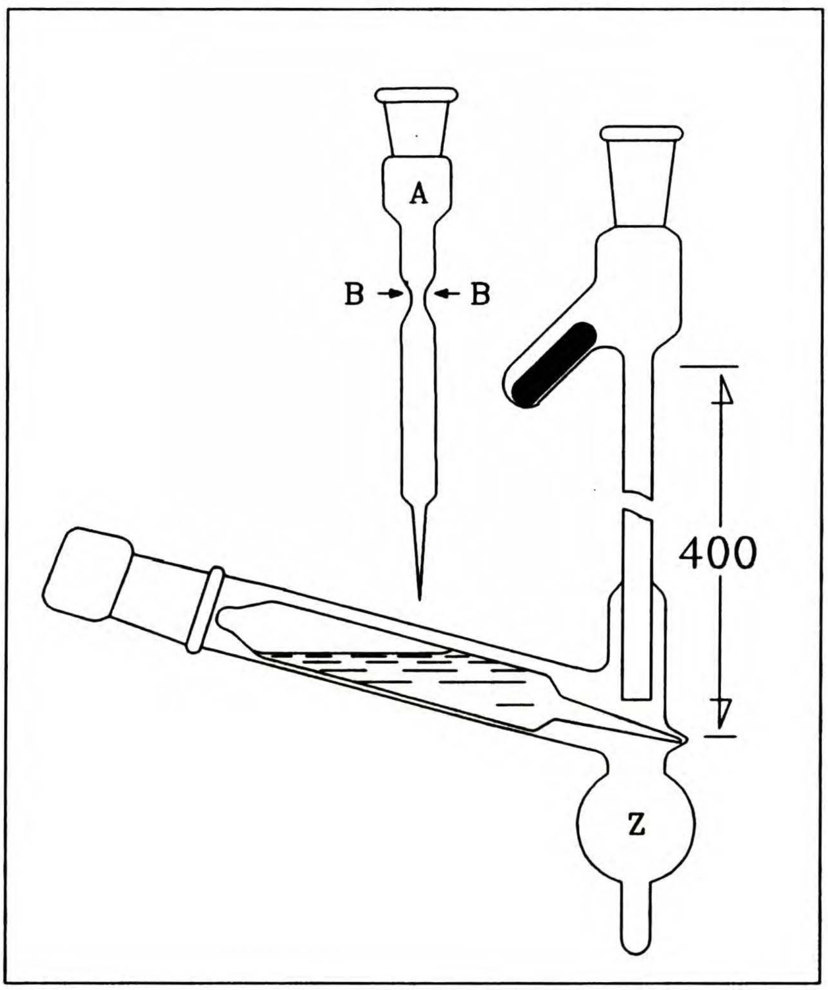
Ponadto, w przygotowaniu próbek i w czasie pomiaru stosowane są:



http://rcin.org.pl

- urządzenie do odgazowywania składające się z dwóch zbiorników o pojemności ok. 150 $cm^3$ każdy, połączone ze sobą rurką, do której dołączony jest kran zakończony szlifem (rys.VI-5);

- urządzenie do tłuczenia ampułek (rys.VI-6.) ze szkła pyreksowego (dlugości ok. 400 mm) skonstruowane w ten sposób, aby uniemożliwić cofanie się ampułki w trakcie tłuczenia. Tłuczkiem jest rdzeń magnetyczny pokryty teflonem. Przed tłuczeniem koniec ampułki (jej wygląd również przedtawia rys. IV-6.) jest nacinany aby ułatwić stłuczenie. Zrezygnowano z ampułek opisanych w literaturze (Malanowski 1974, Wieczorek 1976) ze względu na ich pracochłonność. System ten został sprawdzony wielokrotnie w niezależnych pomiarach. Podobny sposób wprowadzania substancji był stosowany przez Diaz Penę i McGlashana (1959) w pracy o pomiarach ściśliwości.




Rys.VI-6. Przyrząd do tłuczenia ampułek oraz wygląd ampułki. A - ampułka przed wprowadzeniem próbki; B-B miejsce zatapiania próbki.



http://rcin.org.pl

Do pomiaru wymaganych wysokości stosowany był katetometr produkcji ZSRR typu KM-8 o długości roboczej 500 mm i rozdzielczości 0.01 mm z możliwością oszacowania odczytu do 0.005 mm. Katetometr ustawiony jest na niezależnym stoliku i umożliwiał odczyt dwóch manometrów przez obrót w osi pionowej bez konieczności ustawiania poziomu podstawy.

Pomiar próżni określany był przy pomocy próżniomierza McLeoda, który umożliwiał oznaczenie próżni statycznej rzędu $10^{-5}$ mmHg co odpowiada $10^{-2}$ Pa. Konstrukcja systemu próżniowego pozwalała mierzyć próżnię w kilku punktach aparatury, w miejscu aktualnie wykorzystywanym (patrz rys.VI-3.).

### VI.4.1. **Metodyka pomiaru**

Pomiar prężności pary w prezentowanym aparacie składa się z kilku etapów i czynności przygotowawczych.

1. Należy przygotować pewną ilość próbek czystych, odgazowanych składników w dużych i małych ampułkach. Pierwsze stosowane są do określenia prężności pary czystych składników i jako ilość wyjściowa do dalszych pomiarów dla mieszanin. Małe natomiast - do tworzenia mieszanin w naczyniu równowagowym.

2. Naczynie równowagowe po skończonej serii pomiarów jest odcinane do mycia i dlatego przed rozpoczęciem następnych pomiarów należy określić ponownie jego objętość całkowitą tzn. obejmującą przestrzeń do znacznika kalibrowanej części manometru wewnętrznego (**Mr**). Objętość tę określano stosując równanie stanu gazu doskonałego. Do odpompowanego naczynia równowagowego, przy opuszczonej rtęci w manometrze wewnętrznym, wprowadzano suchy azot do ciśnienia około 30 kPa i zamykano rtęcią. Po ustaleniu temperatury mierzono ciśnienie panujące w układzie. Następnie podnoszono ciśnienie w układzie dołączając manometr zewnętrzny. Podniesienie ciśnienia powodowało zmniejszenie objętości zajmowanej przez azot. Ponownie układ termostatowano i określano panujące ciśnienie. Z danych tych obliczano objętość całkowitą naczynia w/g wzoru:



http://rcin.org.pl

$$V_0 = (p_2V_2 - p_1V_1)/(p_2 - p_1) \qquad \text{VI-1}$$

gdzie objętosci $V_1$ i $V_2$ obliczone są z geometrii manometru. Taki sposób pozwala określić objętość $V_0$ z dokładnością 0.2 $cm^3$.

3. Wprowadzenie próbki wyjściowej do układu przebiega następująco: odpompowujemy naczynie pomiarowe i rtęć w rezerwuarze przy otwartych kranach **K1**, **K2**, **K3** i **K4**. Po około 2-3 godzinach pompowania krany te zamyka się i zapowietrza część **PR1** kanału próżniowego (przy zamkniętym **K5** i przez **K6**) i poprzez kran **K4** i **K2** podnosi się rtęć do poziomu takiego, aby uzyskać niewielki prześwit pomiędzy ramionami manometru. Następnie zamykamy kran **K2**, zrównuje się ciśnienie w rezerwuarze z ciśnieniem zewnętrznym i zamyka się kran **K4**. Dołączamy do wejścia **K13** przyrząd do tłuczenia ampułek z umieszczoną wewnątrz ampułką. Ponownie odciągamy próżnię poprzez **K5** i pompujemy tak długo (ok. 2 godz.), aż uzyskamy stabilną próżnię rzędu $7\cdot10^{-2}$ - $7\cdot10^{-3}$ Pa. Czas ten jest potrzebny do usunięcia powietrza z mieszadła teflonowego, które służy jako tłuczek. Pod naczynie pomiarowe podstawiamy naczynie Dewara z ciekłym azotem. Zamykamy kran **K5** odcinając układ od pompy i tłuczemy ampułkę. Otwieramy kran manometru **K1** i rozpoczyna się proces destylowania substancji do naczynia. Proces ten można przyspieszyć ogrzewając zbiornik **Z** przyrządu do tłuczenia ampułek (rys.VI-6) np. ciepłą wodą. Po wdestylowaniu całej substancji zamykamy kran **K1** a otwieramy delikatnie kran **K2** podnosząc rtęć w manometrze do odpowiedniego poziomu. W ten sposób substancja została zamknięta rtęcią w naczyniu równowagowym. Teraz odpompowujemy rezerwuar i po usunięciu ciekłego azotu pozwalamy ogrzać się naczyniu do temperatury pokojowej. Podnosimy zbiornik termostatu i stanowisko gotowe jest do pomiarów.

W przypadku, gdy w naczyniu równowagowym znajduje się już substancja, postępowanie jest podobne, z tym, że po opuszczeniu temostatu najpierw wymraża się substancje w naczyniu pomiarowym dla zrównania się ciśnień w lewym i prawym ramieniu manometru. Następnie odpompowujemy rezerwuar poprzez krany **K4** i **K3**, a następnie powoli, poprzez kran **K2** opuszczamy rtęć w manometrze do takiego poziomu, aby uzyskać spory prześwit między obydwoma ramionami manometru. Kran **K1** jest cały czas zamknięty. Dalsze postępowanie jest już analogiczne z opisanym dla subs-



http://rcin.org.pl

tancji czystej.

Pomiary są prowadzone dla każdego składu w funkcji temperatury. Po dojściu temperatury do żądanej, wyłącza się mieszanie w naczyniu pomiarowym i po odczekaniu 30 - 45 min. na ustalenie się równowagi temodynamicznej, odczytuje poziomy menisków rtęci w manometrze, poziom znacznika części kalibrowanej oraz poziom cieczy w naczyniu. Wykonuje się jeszcze dwa takie pomiary w odstępach półgodzinnych i zmienia temperaturę układu. Stosunkowo długi okres pomiędzy pomiarami daje pewność uzyskania stanu równowagi. Testy 12-to i 24-ro godzinne nie dawały zmian różnic poziomów menisków rtęci w manometrze.

Na serię pomiarową składają się:

- Wdestylowanie do naczynia pomiarowego znanej masy (ok. 16 ml objętości) czystego składnika i wykonanie pomiaru prężności pary w przewidywanym zakresie temperatur.
- Kolejne dodestylowanie niewielkich, znanych ilości (rzędu 2-5 ml) czystego drugiego składnika i wykonanie pomiarów w funkcji temperatury dla każdego składu; dodestylowanie prowadzi się do momentu przekroczenie objętości substancji dwukrotnie większej niż objętość uprzednio wprowadzonej substancji czystej.
- Odcięcie naczynia równowagowego od aparatury na odcinku pomiędzy manometrem a chłodnicą. Naczynie było myte w kwasie azotowym, chromiance, a po wielokrotnym wypłukaniu wodą, płukane acetonem cz.d.a. i suszone strumieniem gazu. Ponieważ czyszczenie naczynia jest długotrwałe, posługiwano się dwoma bliźniaczymi egzemplarzami.
- Opróżnienie aparatu z rtęci i wymiana jej na czystą; oczyszczanie rtęci podane jest niżej.

Przyspawanie czystego naczynia i napełnienie rezerwuaru czystą rtęcią czyni aparat gotowy do następnej serii pomiarowej.

### VI.4.2. Algorytm obliczania prężności pary z danych pomiarowych

Typowy pomiar prężności pary polega na zmierzeniu przy pomocy katetometru różnicy wysokości menisków rtęci w manometrze wewnętrznym (lub w obu manometrach - jeśli manometr zewnętrzny jest stosowany), poziom znacznika kalibrowanej części manometru wewnętrznego oraz poziom cieczy



http://rcin.org.pl

w naczyniu równowagowym. W przypadku stosowania manometru zewnętrznego należy odczytać aktualną temperaturę w termostacie powietrznym. Podane wielkości plus temperatura w termostacie właściwym pozwalają na obliczenie równowagi ciecz-para panującej w układzie.

Ponieważ znana jest całkowita objętość $V_0$ naczynia równowagowego (patrz pkt VI-4.1.) objętość fazy parowej obliczamy przez odjęcie od niej objętości fazy ciekłej $V_l$ w temperaturze pomiaru obliczanej w/g wzoru:

$$V_l = \sum m_i/\rho_i(T) \qquad \text{VI-2}$$

gdzie $m_i$ jest aktualną masą składnika *i* w naczyniu, a $\rho_i(T)$ - jego gęstością wyrażoną w postaci równania $\rho_i = a_i + b_i T$. Wpływ objętości nadmiarowej jest pomijalny ze względu na to, że stanowi przeważnie mniej niż 10 % objętości molowej mieszaniny, a ponad to pracujemy z ułamkami moli. Objętość mieszania jest więc mniejsza niż błąd określenia objętości naczynia. Do uzyskanej wartości należy dodać objętość ramienia manometru ponad rtęcią, którą oblicza się jako objętość walca.

Ciśnienie panujące nad roztworem jest wynikiem sumowania się poszczególnych udziałów ciśnień przedstawionych na rys.VI-7.

$$p = p_1 + p_2 + p_4 - p_3 - p_5 \qquad \text{VI-3}$$

gdzie:

$$p_i = \frac{h_i \rho_i g}{\rho_{Hg273}\, g_0} \qquad \text{VI-4}$$

$h_i$ jest wysokością słupa medium wywierającego ciśnienie; $\rho_i$ jest jego gęstością w temperaturze T1 lub T2, $\rho_{Hg273}$ gęstością rtęci w 273 K, g jest lokalnym, a $g_0$- średnim przyspieszeniem ziemskim równym odpowiednio 9.802 i 9.81 m $sec^{-2}$. Gęstość rtęci w funkcji temperatury przedstawia wzór:

$$\rho_{Hg} = \frac{1}{(1 + 0.0001818 \cdot t)0.07355597} \qquad \text{VI-5}$$

który jest modyfikacją wzoru podanego przez Beattie i wsp. (1941) dla objętości rtęci w funkcji temperatury.

Znaczenie poszczególnych udziałów jest następujące:



http://rcin.org.pl

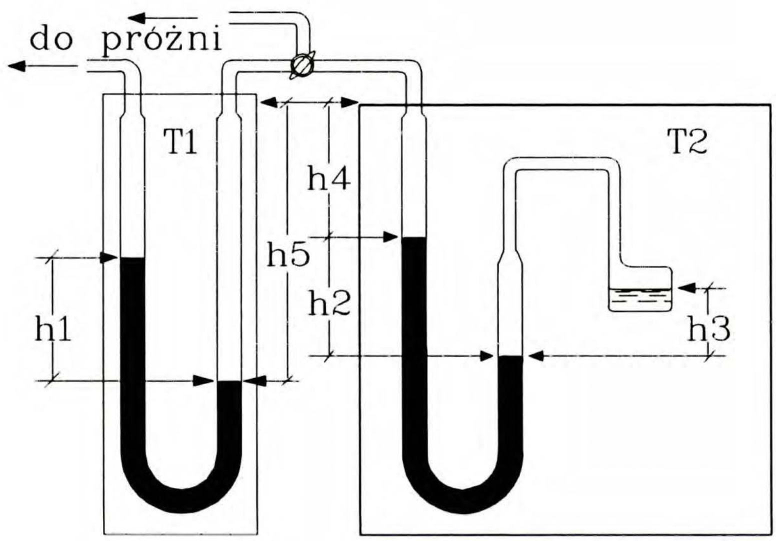
$p_1$ - ciśnienie słupa rtęci w manometrze zewnętrznym w temperaturze T1 jeśli stosowany jest manometr zewnętrzny;

$p_2$ - ciśnienie słupa rtęci w manometrze wewnętrznym w temperaturze T2;

$p_3$ - ciśnienie wywierane przez słup pary mieszaniny znajdującej się w naczyniu równowagowym;

$p_4$ - ciśnienie słupa azotu pod ciśnieniem $p_1$ i w temperaturze T1 jeśli stosowany jest manometr zewnętrzny;

$p_5$ - ciśnienie słupa azotu pod ciśnieniem $p_1$ i w temperaturze T2 jeśli stosowany jest manometr zewnętrzny.




Rys.VI-7. Rozkład ciśnień w układzie pomiarowyn.

Następnie, w procesie iteracyjnym oblicza się skład fazy parowej stosując wzór na ciśnienie całkowite nad roztworem i wzór na współczynnik lotności fazy parowej. Niedoskonałość fazy parowej jest zawsze uwzględniana, a współczynniki wirialne estymowane są metodą Tsonopulosa (1974) lub O'Connella i Prausnitza (1967) w zależności od badanego układu.

Osobnego omówienia wymaga sposób obliczania współczynników aktywności składników w fazie ciekłej. Ponieważ wyznacza się je tylko z jednego punktu można zastosować jednoparametrowy model na nadmiarową energię Gibbsa ($G^E$). W algorytmie zastosowano dwa modele: roztworów regular-



http://rcin.org.pl

nych (omówiony wcześniej) oraz procedurę zaproponowaną przez Bruina i Prausnitza (1971) zastosowaną do równania NRTL, która wymaga dobierania tylko jednego parametru energetycznego. Zgodnie z tą procedurą rezydualna energia Gibbsa $g_{ii}$ jest proporcjonalna do entalpii parowania $E_i$

$$g_{ii} = -\beta E_i \qquad \text{VI-6}$$

Entalpię parowania oblicza się z równania Clausiusa-Clapeyrona:

$$E_i = -z_i^s RT \left(1 - T \frac{d\ln P^s}{dT}\right) \qquad \text{VI-7}$$

Paremetr ściśliwości $z_i^s$ oblicza się z wirialnego równania stanu (Prausnitz i wsp., 1967).

$$z_i^s = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{B_{ii} P_i^s}{RT}} \qquad \text{VI-8}$$

Pochodną logarytmu ciśnienia po temperaturze można obliczyć z równania wyrażającego jego zależność od temperatury, jak np. Antoine'a. Współczynnik proporcjonalności $\beta$, dobrany empirycznie metodą prób i błędów, posiada wartość ok. 0.2.

Kolejnym etapem jest obliczenie poprawek związanych z wywieraniem ciśnienia przez słup fazy parowej z jednej strony oraz, ewentualnie w przypadku stosowania manometru zewnętrznego, słupa azotu z drugiej. Poprawki te są przedstawione schematycznie na rysunku VI-7.

Ponieważ zarówno w przypadku pomiarów za pomocą jednego manometru, jak i dwóch - jedno z ramion dołączone jest do próżni nie gorszej niż 0.7 Pa. Tak więc nie jest konieczne uwzględnianie poprawki na prężność pary rtęci, która i tak jest stosunkowo mała i dla temperatury 353 K wynosi ok. 1 Pa (Brombacher i wsp., 1960).

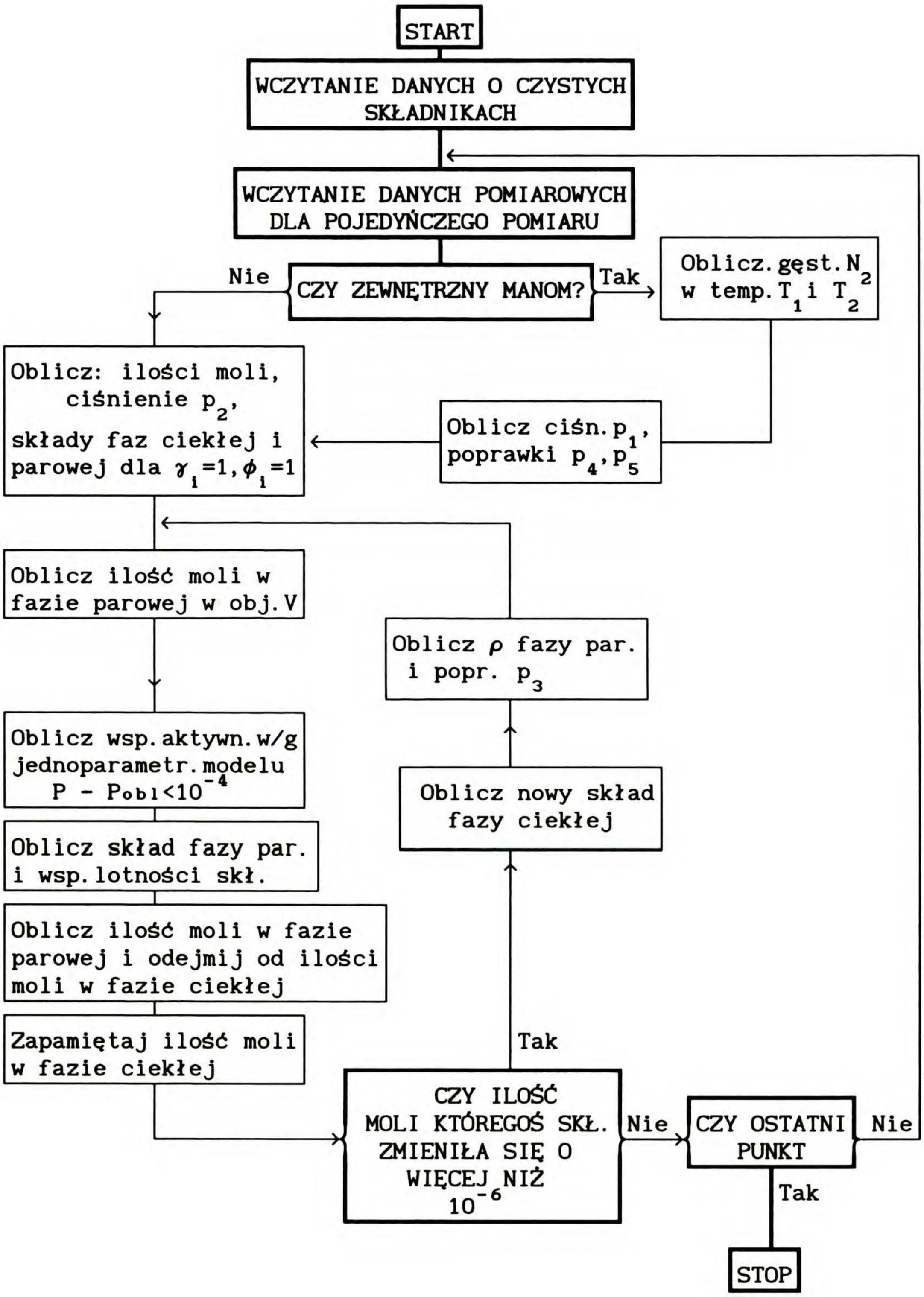
Ostatnim etapem każdej iteracji jest znormalizowanie obliczonego ciśnienia, wyrażonego w milimetrach słupa rtęci, do warunków normalnych tzn. 273 K poprzez pomnożenie przez stosunek gęstości rtęci w warunkach pomiaru do gęstości w temperaturze 273 K. Oczywiście, dla pomiarów dwoma manometrami, część słupa rtęci przypadającą na manometr zewnętrzny redukowano względem temperatury w termostacie powietrznym.

Obliczony współczynnik aktywności składników jest modyfikowany w



http://rcin.org.pl

każdej iteracji. Gdy liczba moli każdego ze składników w fazie ciekłej nie zmienia się więcej niż o $10^{-6}$ uznaje się, że dystrybucja składników, a zatem i składy faz zostały ustalone.




Rys. VI-8. Schemat obliczeń składu fazy ciekłej z danych doświadczalnych.



http://rcin.org.pl

Wszystkie obliczenia pomiarów w tej pracy były wykonane w/g opisanego algorytmu opracowanym programem EXPVLE2.

## VI.5. POMIARY TESTOWE

Nowozbudowany przyrząd wymaga wszechstronnego przetestowania. Należy wybrać taki układ, aby wykazał on wszelkie słabe strony aparatu (w celu ich ewentualnego usunięcia), zweryfikował projektowany zakres pomiarowy oraz pozwolił ustalić metodykę pomiaru.

### VI.5.1. **Wybór układu testowego**

Istnieje bogata literatura na temat pomiarów równowag ciecz-para omawiająca różnego typu przyrządy, metody pomiarów sposoby obliczeń i korelacji i.t.d. Brak natomiast informacji na temat zalecanych sposobów weryfikacji czy testowania budowanych urządzeń, badania ich dokładności i precyzji. O ile dla pomiarów np. objętości mieszania czy entalpii mieszania są zalecane przez IUPAC układy do testowania, w pomiarach równowag ciecz-para istnieje zupełna dowolność w wyborze takiego układu. Oczywiście wybór układu testującego w głównej mierze zależy od przewidywanego zakresu ciśnień i temperatur, zastosowanych materiałów i.t.p. Nie mniej, istnieje konieczność wyboru takiego układu lub układów, aby można było porównać uzyskane wyniki z wynikami innych autorów. Taką pracą, która w pewnej mierze wypełnia tę lukę jest seria artykułów Smitha i współpracowników (Smith et al, 1982a,b) na temat układu {benzen(1) + cykloheksan(2)}. Istnieje kilkadziesiąt prac podających rezultaty pomiarów równowag ciecz-para dla tego układu, wykonanych różnymi metodami, lecz autorzy wybrali tylko kilka jako naprawdę godnych uwagi. W tej pracy właśnie ten układ został użyty do testowania aparatu z następujących powodów:

- łatwa dostępność składników,
- względnie duża liczba opublikowanych danych innych autorów,
- odpowiedni zakres prężości par, pokrywający przewidywany zakres pomiarowy,
- silnej wrażliwości na zawodnienie.

Ostatni punkt jest szczególnie ważny ze względu na to, że jako medium



http://rcin.org.pl

termostatujące używana jest woda. Układ jest w stanie wykazać ewentualne nieszczelności układu. Było to szczególnie widoczne w czasie prób skonstruowania systemu ciągłego dozowania składników.

### VI.5.2. **Przygotowanie pomiarów testowych**

Oba składniki układu testowego zostały użyte bez specjalnego oczyszczania. Zarówno benzen (POCh, cz.d.a.) jak i cykloheksan (Chemipan, standard chromatograficzny) zostały przedestylowane pod normalnym ciśnieniem do jednego ze zbiorników naczynia do odgazowania (rys.VI-5.), które podłączone zostało do kanału próżniowego. Procedura odgazowania polegała na wielokrotnym (10 - 15 razy) odciąganiu próżni znad ogrzewanej w jednym ramieniu zbiornika substancji; jednocześnie destylowała ona do drugiego ramienia. Już dziesięciokrotne powtórzenie tej operacji dawało substancję wolną od rozpuszczonego powietrza, co zostało stwierdzone pomiarami prężności pary w temperaturze 298 K. Dla pewności operację powtórzono jeszcze kilkakrotnie w obu przypadkach.

Następnie do aparatury podłączano (do wejścia **K7** lub **K8**), zważone z dokładnością 0.1 mg, ampułki (A, rys.VI-6.), które odpompowywano na gorąco przez co najmniej godzinę, po czym, przy zamkniętych kranach do próżni i innych części układu, wdestylowano substancję do ampułki ze zbiornika podłączonego do drugiego wejścia, wymrażając ją ciekłym azotem. Po odcięciu palnikiem, ogrzaniu do temperatury pokojowej i umyciu szlifu ampułki ponownie ważono określając masę substancji. Szacowany błąd tej metody przygotowywania próbek wynosi ≅ 1 mg co stanowi poniżej 0.1 % masy próbki.

W ten sposób przygotowano, dla każdego ze składników, po 3 ampułki wyjściowe o pojemności ok. 16 ml, oraz 18 - 20 ampułek o pojemności ok. 5 ml. Masy substancji zawierały się: dla dużych ampułek do 12 g, dla małych zaś nie mniej niż 0.5 g.

### VI.5.3. **Wyniki testowania przyrządu**

Pomiary testowe przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale IV-4.1. Część ampułek została zużyta na pomiary wstępne i ustala-



http://rcin.org.pl

nie procedury postępowania. W rezultacie przeprowadzono pomiary w całym, założonym (tzn. od 293 do 343 K) zakresie temperatur dla czystego benzenu i cykloheksanu oraz 13 składów syntetycznych. Wykonano pomiary w 11 temperaturach co 5 K po trzy pomiary w każdej temperaturze. Obliczenia prężności par substancji czystych i ich mieszanin z odczytów pomiarowych wykonano w/g algorytmu podanego w rozdziale VI-4.2. Jako model fazy ciekłej zastosowano jednoparametrowy model roztworów regularnych. Założono niedoskonałość fazy parowej. Współczynniki wirialne obliczono metodą Tsonopulosa (1977). Wartości stałych i wielkości termodynamicznych koniecznych do tych obliczeń zestawiono w tabeli VI-2.

Gęstość czystych składników obliczana była ze wzoru:

$$\rho_i = a_i + b_i \cdot (T - 273.15) + c_i (T - 273.15)^2 \qquad \text{VI-9}$$

Prężności pary czystych składników obliczne były równaniem Antoine'a w wersji SI:

$$\ln P_i = A_i - B_i/(T - C_i) \qquad \text{VI-10a}$$

lub oryginalnej:

$$\log P_i = A_i - B_i/(C_i + t) \qquad \text{VI-10b}$$

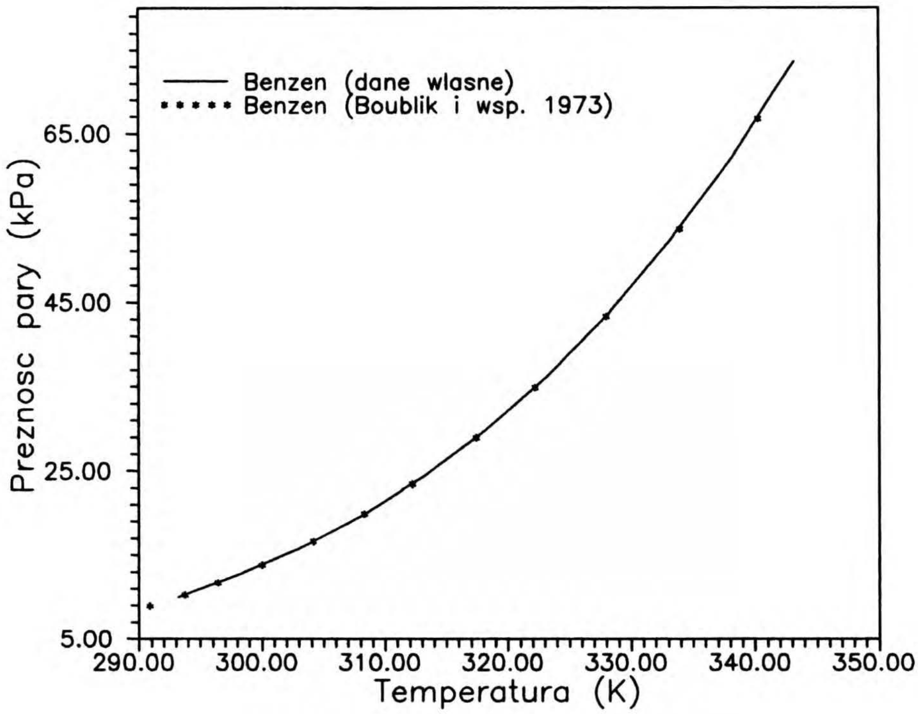
Tablica VI-2.

Wartości stałych termodynamicznych i współczynniki równań opisujących wielkości termodynamiczne dla benzenu i cykloheksanu.

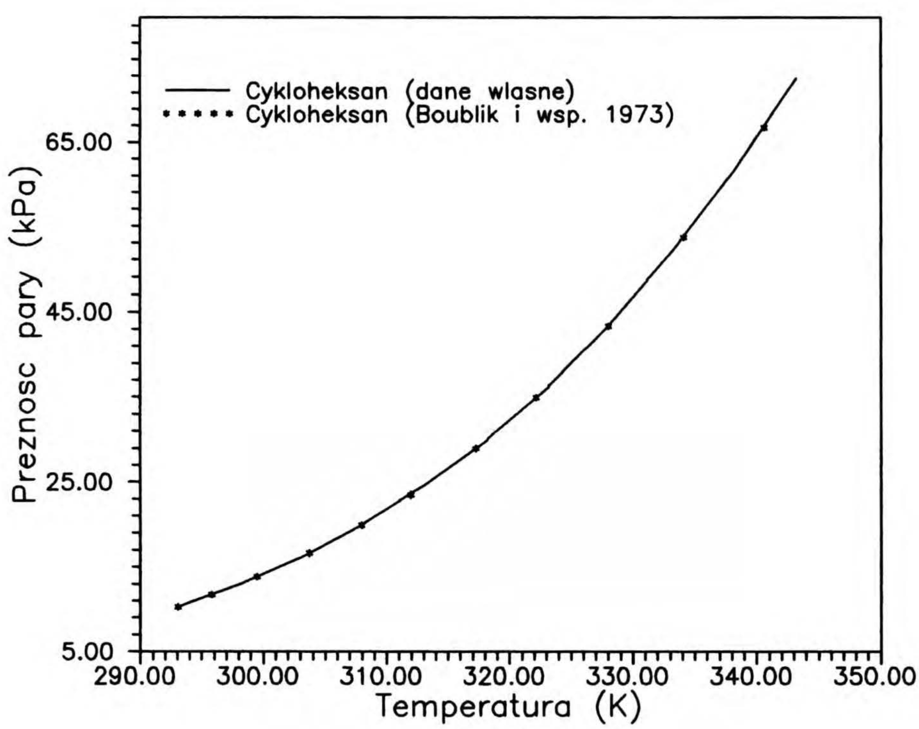
| Wielkość | | Benzen | | Cykloheksan | |
|---|---|---|---|---|---|
| Masa cząsteczkowa | | 78.108 | | 84.156 | |
| Temperatura wrzenia | | 80.103 | [°C] | 80.738 | [°C] |
| Temperatura krytyczna | | 562.0 | [K] | 554.1 | [K] |
| Ciśnienie krytyczne | | 48.6 | [atm] | 40.6 | [atm] |
| Objętość krytyczna | | 260.0 | [cm$^3$] | 309.6 | [cm$^3$] |
| Współczynnik acentryczny | | 0.211 | | 0.208 | |
| Współcz. acentr. homom. | | 0.208 | | 0.208 | |
| Moment dipolowy | | 0.0 | [D] | 0.0 | [D] |
| Stałe równania na gęstość fazy ciekłej | | | | | |
| | a | 0.90277 | | 0.7974 | |
| wzór VI-9 | b | $-1.0011 \cdot 10^{-3}$ | | $-9.413 \cdot 10^{-4}$ | |
| | c | 0. | | 0. | |
| Stałe równania Antoine'a | | | | | |
| | A | 6.905660 | | 6.844980 | |
| wzór VI-10b | B | 1211.033 | | 1203.526 | |
| | C | 220.790 | | 222.863 | |



http://rcin.org.pl




**Rys. VI-9. Porównanie prężności pary czystego benzenu z danymi literaturowymi.**




**Rys. VI-10. Porównanie prężności pary czystego cykloheksanu z danymi literaturowymi.**



http://rcin.org.pl

Na rysunkach VI-9. i VI-10. porównano uzyskane prężności pary benzenu i cykloheksanu z danymi przedstawionymi w monografii Boublika i wsp. (1973) zawierającej rekomendowane prężności pary substancji czystych.

Wyniki pomiarów prężności pary czystego benzenu i cykloheksanu jak i poszczególnych mieszanin przedstawione są w załączniku **D**. W nazwie próbki zawarty jest skład syntetyczny, który niekoniecznie jest równy rzeczywistemu w naczyniu równowagowym. W przypadku mieszanin, prężności pary mieszanin obliczane były z własnych stałych równania Antoine'a również zamieszczonych w tablicy D-1.

Tablica VI-3.

Temperatura: 313.136 K

| | Współczynniki | $\sigma$ | |
|---|---|---|---|
| C1= | .442021 | .618828E-03 | |
| C2= | -.242866E-01 | .298491E-02 | RMSD=0.004 kPa |
| C3= | .391393E-02 | .320889E-02 | |
| C4= | -.455298E-03 | .806661E-02 | |

| $x_1$ | $y_1^{obl.}$ | Pexp [kPa] | ΔP [kPa] | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $G^E$ [J/mol] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.0964 | 0.1299 | 25.675 | 0.007 | 1.419 | 1.004 | 96.4 |
| 0.1344 | 0.1741 | 26.001 | -0.000 | 1.382 | 1.007 | 129.1 |
| 0.1546 | 0.1963 | 26.154 | -0.006 | 1.363 | 1.009 | 145.3 |
| 0.2455 | 0.2878 | 26.742 | -0.001 | 1.285 | 1.024 | 207.7 |
| 0.3444 | 0.3755 | 27.154 | -0.000 | 1.213 | 1.049 | 255.6 |
| 0.4222 | 0.4391 | 27.334 | 0.001 | 1.165 | 1.076 | 278.4 |
| 0.4730 | 0.4793 | 27.386 | 0.001 | 1.137 | 1.097 | 286.0 |
| 0.5113 | 0.5093 | 27.393 | 0.000 | 1.118 | 1.116 | 287.9 |
| 0.5503 | 0.5397 | 27.374 | 0.003 | 1.100 | 1.136 | 286.4 |
| 0.6486 | 0.6180 | 27.182 | -0.001 | 1.062 | 1.199 | 266.8 |
| 0.7539 | 0.7086 | 26.743 | -0.002 | 1.031 | 1.285 | 220.0 |
| 0.8371 | 0.7899 | 26.190 | -0.002 | 1.014 | 1.371 | 163.4 |
| 0.9270 | 0.8946 | 25.329 | 0.004 | 1.003 | 1.486 | 82.0 |



http://rcin.org.pl

Tablica VI-4.

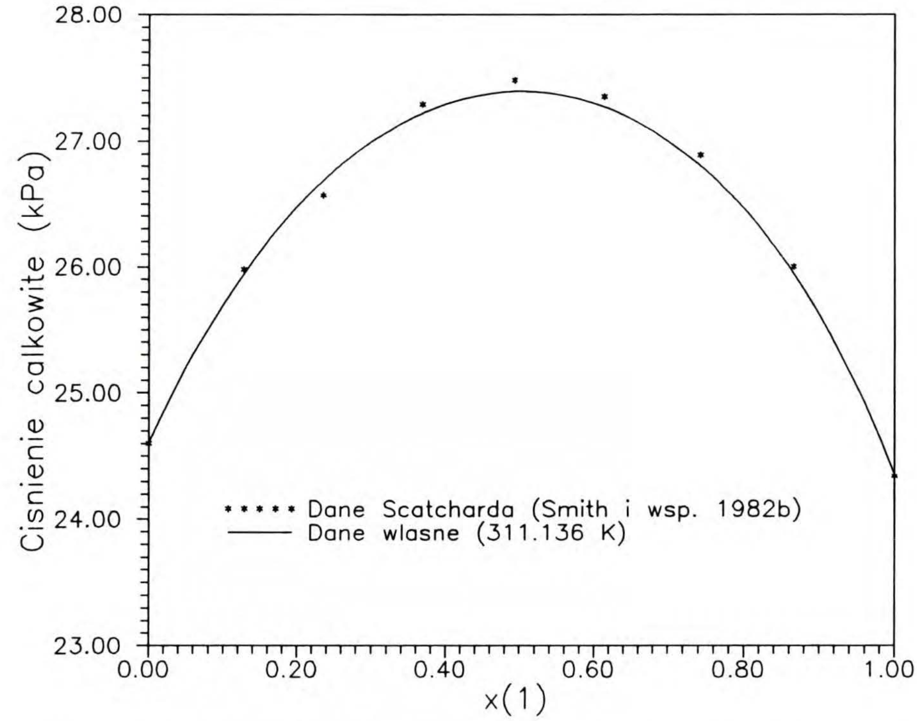
| Temperatura: 333.136 K | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Współczynniki | | σ | | | | |
| C1= .386014 | | .178654E-03 | | | | |
| C2= -.138488E-01 | | .554046E-03 | | RMSD=0.007 kPa | | |
| C3= -.535412E-03 | | .905222E-03 | | | | |
| C4= -.282884E-02 | | .147168E-02 | | | | |
| $x_1$ | $y_1^{obl.}$ | Pexp [kPa] | ΔP [kPa] | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $G^E$ [J/mol] |
| 0.0961 | 0.1267 | 53.916 | 0.011 | 1.361 | 1.003 | 89.8 |
| 0.1342 | 0.1707 | 54.565 | 0.002 | 1.329 | 1.006 | 120.5 |
| 0.1542 | 0.1928 | 54.865 | -0.011 | 1.313 | 1.008 | 135.5 |
| 0.2453 | 0.2850 | 56.048 | -0.004 | 1.246 | 1.021 | 194.0 |
| 0.3443 | 0.3744 | 56.900 | 0.000 | 1.184 | 1.044 | 238.6 |
| 0.4221 | 0.4398 | 57.291 | 0.005 | 1.141 | 1.068 | 259.3 |
| 0.4730 | 0.4812 | 57.412 | -0.003 | 1.117 | 1.086 | 266.0 |
| 0.5113 | 0.5122 | 57.454 | 0.005 | 1.100 | 1.102 | 267.4 |
| 0.5503 | 0.5436 | 57.427 | 0.000 | 1.085 | 1.120 | 265.5 |
| 0.6486 | 0.6245 | 57.118 | 0.002 | 1.052 | 1.173 | 246.3 |
| 0.7540 | 0.7174 | 56.336 | -0.006 | 1.026 | 1.245 | 202.0 |
| 0.8372 | 0.7991 | 55.352 | -0.004 | 1.011 | 1.315 | 149.5 |
| 0.9272 | 0.9013 | 53.841 | 0.008 | 1.002 | 1.406 | 74.7 |

Tablica VI-5.

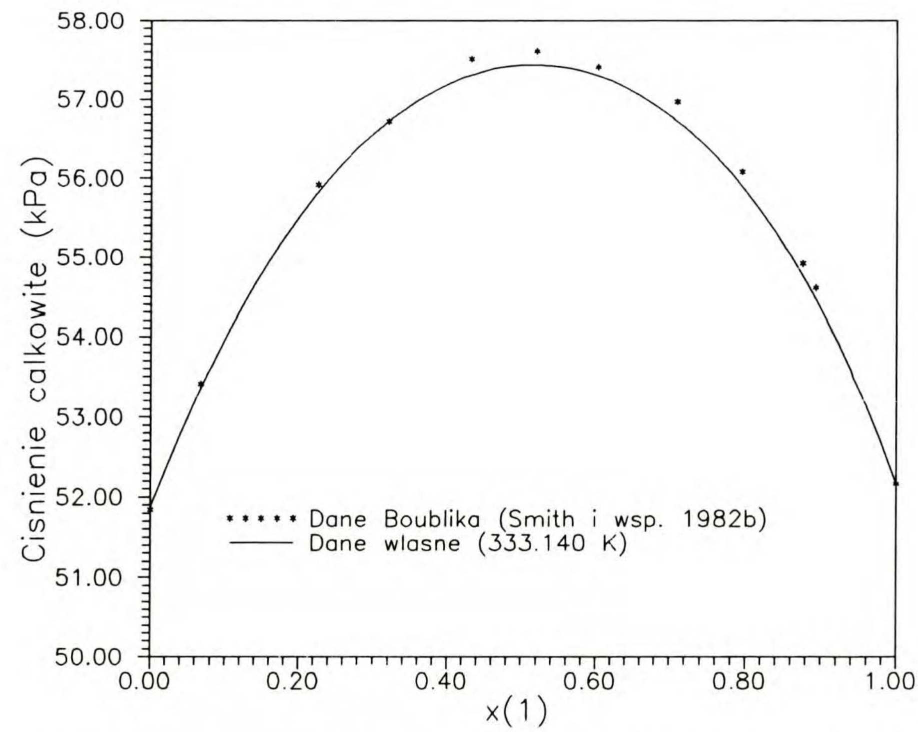
| Temperatura: 343.122 K | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Współczynniki | | σ | | | | |
| C1= .367985 | | .195154E-03 | | | | |
| C2= -.815266E-02 | | .794072E-03 | | RMSD=0.010 kPa | | |
| C3= -.334635E-02 | | .994417E-03 | | | | |
| C4= -.309402E-02 | | .210610E-02 | | | | |
| $x_1$ | $y_1^{obl.}$ | Pexp [kPa] | ΔP [kPa] | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $G^E$ [J/mol] |
| 0.0959 | 0.1258 | 75.247 | 0.008 | 1.344 | 1.003 | 88.5 |
| 0.1340 | 0.1698 | 76.157 | 0.008 | 1.314 | 1.006 | 118.8 |
| 0.1539 | 0.1918 | 76.567 | -0.015 | 1.299 | 1.008 | 133.6 |
| 0.2452 | 0.2844 | 78.215 | -0.004 | 1.234 | 1.021 | 191.4 |
| 0.3442 | 0.3743 | 79.409 | 0.000 | 1.174 | 1.042 | 235.1 |
| 0.4221 | 0.4401 | 79.970 | 0.008 | 1.133 | 1.065 | 255.1 |
| 0.4729 | 0.4819 | 80.142 | -0.009 | 1.110 | 1.083 | 261.4 |
| 0.5113 | 0.5132 | 80.223 | 0.014 | 1.094 | 1.099 | 262.4 |
| 0.5503 | 0.5450 | 80.179 | -0.010 | 1.079 | 1.116 | 260.4 |
| 0.6487 | 0.6267 | 79.804 | 0.008 | 1.048 | 1.166 | 240.7 |
| 0.7541 | 0.7204 | 78.776 | -0.007 | 1.023 | 1.233 | 196.6 |
| 0.8373 | 0.8024 | 77.486 | -0.004 | 1.010 | 1.296 | 144.9 |
| 0.9273 | 0.9037 | 75.518 | 0.008 | 1.002 | 1.378 | 72.0 |



http://rcin.org.pl



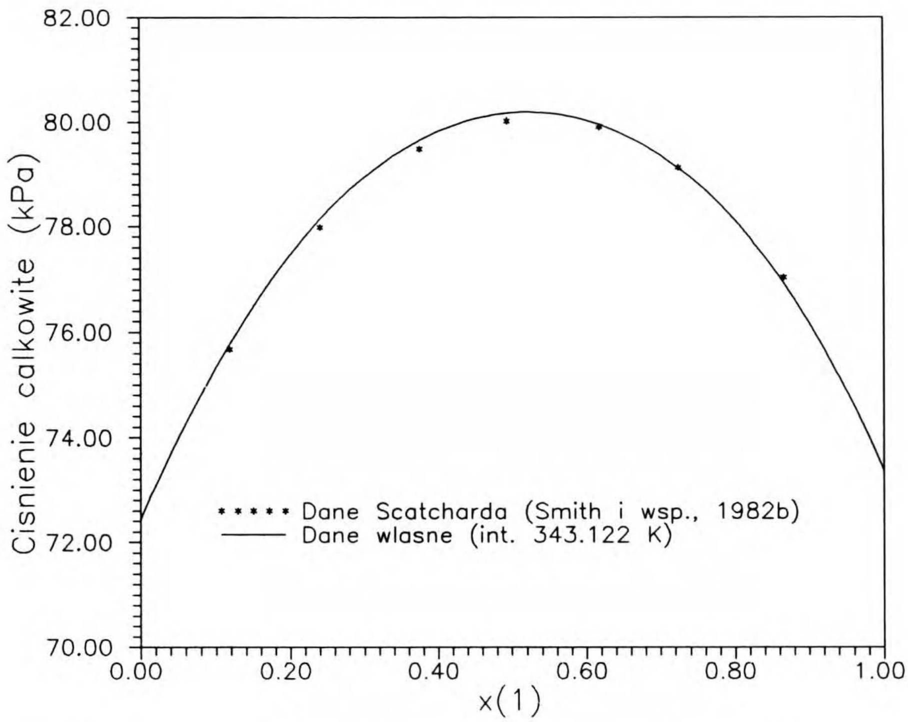

Rys. VI-11. Porównanie zmierzonej całkowitej prężności pary układu {benzen(1) + cykloheksan(2)} z danymi literaturowymi.




Rys. VI-12. Porównanie zmierzonej całkowitej prężności pary układu {benzen(1) + cykloheksan(2)} z danymi literaturowymi.



http://rcin.org.pl




Rys. VI-13. Porównanie zmierzonej całkowitej prężności pary układu {benzen(1) + cykloheksan(2)} z danymi literaturowymi.

Na rysunkach od VI-11 do VI-13 porównane są izotermy interpolowane z danych zawartych w załączniku **D** z najlepszymi danymi literaturowymi rekomendowanymi przez Smith'a i wsp. (1982b). W tablicach od VI-3. do VI-5. podane są wartości numeryczne uzyskane z korelacji izoterm równaniem Redlicha-Kistera, stałe tego równania i ich wariancję $\sigma$, oraz średnie odchylenie standardowe RMSD (wzór VII-11 w rozdz. VII.2). W tablicach przedstawiono również obliczone składy fazy parowej, współczynniki aktywności obu składników i nadmiar entalpii swobodnej Gibbsa. $\Delta P$ jest różnicą pomiędzy ciśnieniem eksperymentalnym a obliczonym.

### VI.5.4. **Omówienie wyników testowych**

Uzyskane wyniki potwierdzają przydatność zbudowanej aparatury do pomiarów równowagi ciecz-para w przewidywanym zakresie temperatur tzn. od 293 do 343 K. Potwierdzony został założony zakres ciśnień, który pozwala mierzyć aż do ciśnienia zbliżonego do atmosferycznego. Limit ten wynika z zastosowanych kranów próżniowych, które mogą poprawnie pracować pod minimalnym, ale koniecznym, podciśnieniem. Niewielkie rozbieżności z



http://rcin.org.pl

danymi literaturowymi w przypadku mieszanin nie mają charakteru systematycznego i mogą wynikać z minimalnych zanieczyszczeń zawartych w benzenie, który nie był badany na zawartość zanieczyszczeń. Destylacja przeprowadzona została w celu usunięcia śladów wilgoci zawartych w benzenie. Cykloheksan jako źródło zanieczyszczeń należy raczej odrzucić ze względu na użycie standardu chromatograficznego.

## VI.6. POMIARY WŁAŚCIWE

### VI.6.1. **Przygotowanie odczynników**

**3-MOPN.** Związek został uzyskany na drodze syntezy (Astle i Etherington, 1952) z metanolu i akrylonitrylu w środowisku alkalicznym wg poniższej reakcji:

$$CH_3OH + CH_2{=}CH{-}CN \Leftrightarrow CH_3O{-}CH_2{-}CH_2{-}CN$$

Wydajność syntezy wynosi ok 85 %. Produkt oczyszczony został drogą destylacji frakcyjnej. Zbierano frakcję wrącą w temperaturze 435 ± 0.1 K. Czystość sprawdzono metodą GLC. Szczegóły oczyszczania podane są w pracy doktorskiej M. Antosik (1991) oraz w pracy na temat pomiaru nadmiaru objętości (Łuszczyk, 1988).

**Woda.** Wobec silnego zanieczyszczenia wody dostępnej w sieci miejskiej przetestowano skuteczność oczyszczania wody na trzech jej próbkach. Pobrano wodę z kranu, ze studni indywidualnej w Rembertowie, oraz z sieci wodociągowej na osiedlu w sąsiedztwie Akademii Stabu Generalnego w Rembertowie. Oczyszczanie przeprowadzono w identyczny sposób, a mianowicie:

- wstępna destylacja;
- gotowanie przez 3 godz. z dodatkiem nadmanganiamu potasowego w środowisku zasadowym i następnie przedestylowanie;
- destylacja ponowna po uprzednim zakwaszeniu kwasem siarkowym.

Tak uzyskana woda została zweryfikowana na zawartość związków aromatycznych poprzez pomiar absorpcji w widmie promieniowania ultrafioletowego i widzialnego za pomocą spektrofotometru firmy Beckmann model III. Najmniejszą absorpcję wykazywała próbka pobrana na osiedlu w Rembertowie.



http://rcin.org.pl

Ta więc woda została użyta do dalszych pomiarów. Dalsza weryfikacja polegała na pomiarze gęstości w funkcji temperatury (Łuszczyk, 1988) oraz pomiaru temperatury wrzenia metodą ebuliometryczną (Gregorowicz, 1986).

**Rtęć.** Do pomiarów stosowana była rtęć cz.d.a (P.O.Ch. - Gliwice). Po każdej serii pomiarowej rtęć była oczyszczana w/g procedury podanej przez Luxa (1960) tzn. była przepuszczana przez 8 % kwas azotowy, płukana w wodzie destylowanej i suszona w acetonie. Dodatkowo, przed użyciem była destylowana pod zmniejszonym ciśnieniem.

### VI.6.2. **Stałość i stabilność temperatury**

We wstępie do tej pracy powiedziano, że dokładność i stabilność temperatury ma kluczowe znaczenie w badaniu punktu krytycznego. Wszystkie pomiary wykonane w ramach tej pracy prowadzone były pod kontrolą regulatorów temperatury UNIPAN typ 650 z przystawką mocy typ 651. Zapewniało to stabilność temperatury rzędu 1 mK w bezpośrednim otoczeniu naczynia pomiarowego w czasie trwania całego pomiaru w danej temperaturze tzn. przez 2-3 godz. Sprawdzane to było wielokrotnie w następujący sposób: pomiar temperatury wykonywany był termometrem kwarcowym firmy Hewlett-Packard model 2801A. Rozdzielczość termometru wynosi 0.1 mK. Do termometru podłączona była drukarka ERD-100 firmy MERA-KFAP poprzez interfejs zbudowany w Zakładzie Elektroniki IChF PAN. Podana konfiguracja pozwalała zapisywać temepraturę w zadanym interwale czasu. Najczęściej temperaturę zapisywano co 30 sek. co dawało ok. 400 odczytów dla testowanej izotermy. Z tej liczby pomiarów wyciągano wartość średnią oraz odpowiednią wariancję. Dla temperatur nieco wyższych od pokojowej wariancja wynosiła 0.7 mK natomiast dla temperatur rzędu 350 K - 1.6 mK. Wartość bezwzględna temperatury określana była za pomocą okresowego skalowania termometru względem termometru oporowego firmy Tinsley znajdującego się w Zakładzie III IChF w zakresie temperatur 232 - 353 K. Odczyt z termometru przeliczany był do wartości absolutnej w stopniach Kelvina za pomocą wzoru:

$$T = 273.15 + (0.248 + 0.999\, t_{HP}) \qquad \text{VI-11}$$

gdzie $t_{HP}$ jest temperaturą odczytaną z termometru kwarcowego w stopniach Celsjusza.



http://rcin.org.pl

### VI.6.3. **Stan równowagi termodynamicznej**

Istotnym zagadnieniem w pomiarach równowag ciecz-para jest to, czy układ jest w stanie równowagi termodynamicznej. Wtedy, gdy nie prowadzi się analizy składów obu faz, jedynym kryterium osiągnięcia stanu równowagi jest niezmienność ciśnienia w funkcji czasu. Jak wiadomo, układ trójfazowy szczególnie trudno dochodzi do stanu równowagi. W celu określenia czasu dojścia wykonano kilka serii pomiarowych 12 i 24 godzinnych, w których mierzono ciśnienie panujące w układzie co 30 min. Uzyskane wyniki wskazują, że w przypadku układu trójfazowego stałość ciśnienia osiągana była, przy stosowanym systemie mieszania faz ciekłych i fazy parowej, już po ok 2 godz. Wszystkie pomiary ciśnienia wykonywane więc były po upływie tego czasu od osiągnięcia przez układ żądanej temperatury.

### VI.6.4. **Równowaga ciecz-para układu {3-MOPN(1) + woda(2)}**

Przygotowano zestaw ampułek z czystymi substancjami pozwalające uzyskać 31 składów w całym zakresie stężeń (Tablica VI-7 i VI-8). Niestety, wobec dużej różnicy w masach cząsteczkowych trudno było uzyskać składy o niewielkiej zawartości wody bez utraty dokładności określenia masy wody w ampułce. Z drugiej strony, ten zakres stężeń nie był interesujący ze względu na jego homogeniczność w badanym zakresie temperatur i znaczne oddalenie od składu krytycznego.

Konieczne do korelacji współczynniki wirialne obliczone zostały metodą O'Conell'a i Prausnitza (1967) jako bardziej odpowiednią dla substancji silnie polarnych. Wymagane do tego celu parametry krytyczne 3-MOPN zostały obliczone programem CPEST opracowanym na podstawie pracy Somayajulu (1989). Jest to metoda udziałow grupowych, której średni błąd w określaniu parametrów krytycznych jest mniejszy niż 2 %. Stałe wymagane w korelacjach dla obu składników zebrane są w tablicy VI-6.



http://rcin.org.pl

VI.6.5. **Rezultaty pomiarów**

Prężności pary 3-MOPN były już uprzednio badane przez Rogalskiego metodą ebuliometryczną (Stryjek et al, 1978b) w zakresie temperatur od 323 K do temperatury wrzenia oraz przez Janaszewskiego dla temperatur 293.15, 313.15 i 333.15 K (Stryjek i wsp. 1978c) metodą statyczną. Wykonano trzy niezależne pomiary, z których dla dwóch wartości liczbowe przedstawione są w załączniku E. Miało to na celu porównanie wzajemnej konsystencji wyników oraz porównanie ich z dostępnymi danymi. Uzyskane wyniki wskazują na bardzo dobrą zgodność (rys. VI-14.) z wynikami pomiarów poprzednich.

Tablica VI-6.

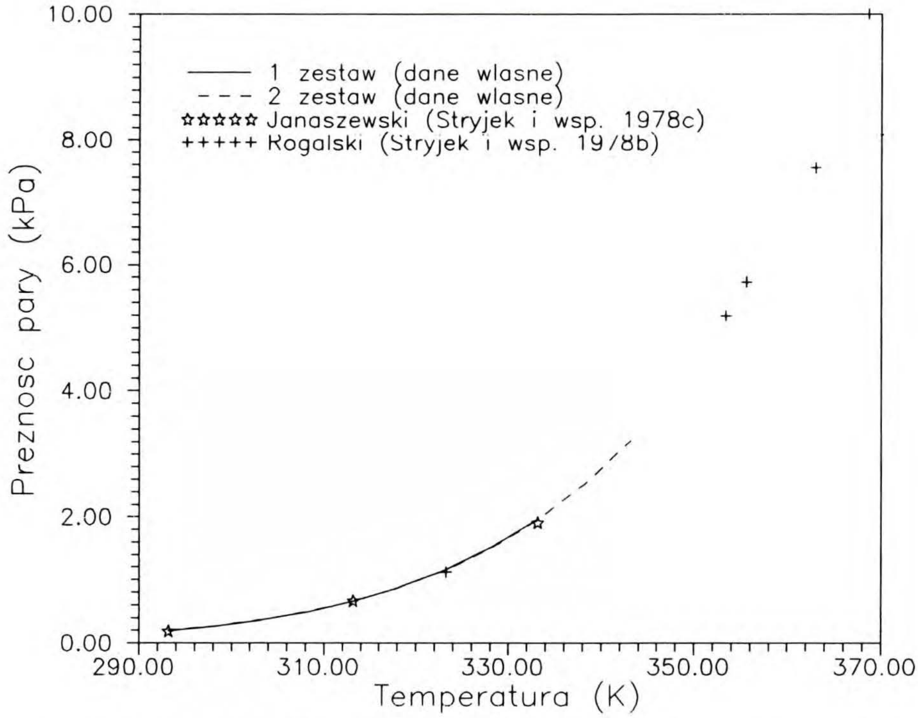
Wartości stałych molekularnych i innych wielkości wymaganych w korelacjach

| Wielkość | | 3-MOPN | | Woda | |
|---|---|---|---|---|---|
| Masa cząsteczkowa | | 85.106 | | 18.015 | |
| Temperatura wrzenia | | 162.3 | [°C] | 100.0 | [°C] |
| Temperatura krytyczna | | 618.7 | [K] | 647.4 | [K] |
| Ciśnienie krytyczne | | 41.25 | [atm] | 218.3 | [atm] |
| Objętość krytyczna | | 290.1 | [$cm^3$] | 55.2 | [$cm^3$] |
| Współczynnik acentryczny | | 0.5 | | 0.344 | |
| Współcz. acentr. homom. | | 0.294 | | 0.01 | |
| Moment dipolowy | | 3.47 | [D] | 1.87 | [D] |
| Stałe równania na gęstość fazy ciekłej | | | | | |
| | a | 0.95848 | | 1.000295 | |
| wzór VI-9 | b | $-9.543\cdot10^{-4}$ | | $3.396\cdot10^{-6}$ | |
| | c | 0. | | $-5.018\cdot10^{-6}$ | |
| Stałe równania Antoine'a | | | | | |
| | A | 8.510396 | | 8.029549 | |
| wzór VI-10b | B | 2425.490 | | 1708.778 | |
| | C | 270.274 | | 231.824 | |

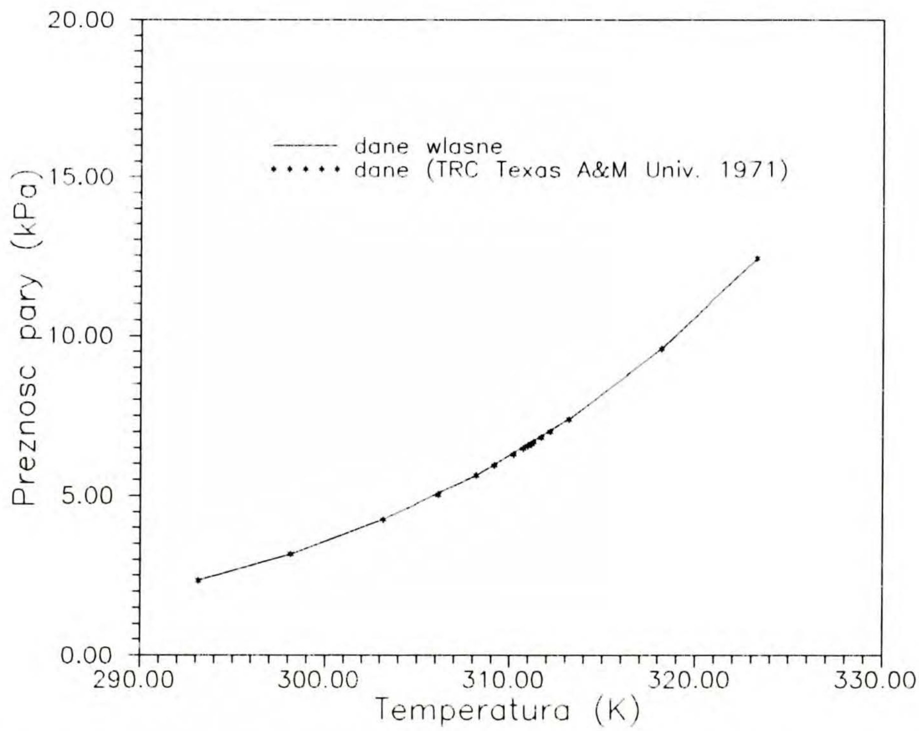
Pomiary prężności pary wody wykonano w celu porównania z danymi literaturowymi (sprawdzenie czystości) i wykonano tylko jedną serię pomiarową. Rezultat prezentuje rysunek VI-15. Jako dane porównawcze przedstawiono dane TRC (1973).



http://rcin.org.pl



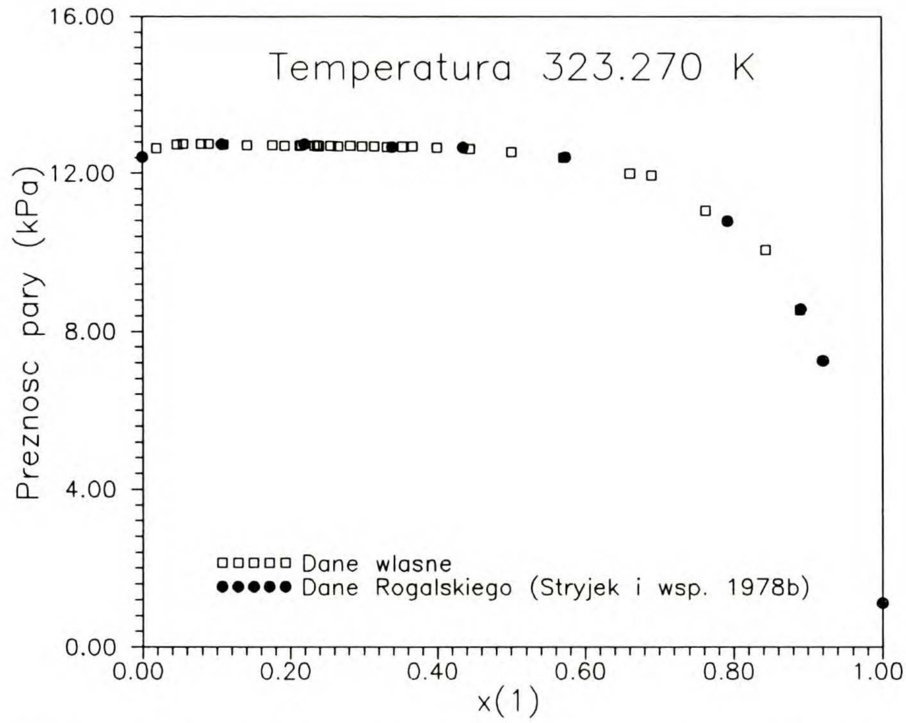

Rys.VI-14. Prężność pary czystego 3-MOPN w badanym zakresie temperatur.




Rys.VI-15. Porównanie prężności pary czystej wody z danymi literaturowymi w badanym zakresie temperatur



http://rcin.org.pl




Rys. VI-16. Porównanie rezultatów własnych pomiaru VLE z danymi literaturowymi.

Rysunek VI-16. przedstawia rezultat interpolacji dla temperatury 323.270 K oraz dla porównania wyniki Rogalskiego (Stryjek i wsp. 1978b) dla tej samej temperatury. Widać bardzo dobrą zgodność uzyskanych wyników (dane numeryczne w tablicy VI-8). Należy podkreślić, że poprzednie wyniki uzyskane zostały metodą ebuliometryczną, a więc różną od stosowanej w tej pracy. Ebuliometr pracował w warunkach izotermicznym, tzn. ciśnienie wymuszające było tak dobierane, aby utrzymać stałość temperatury.

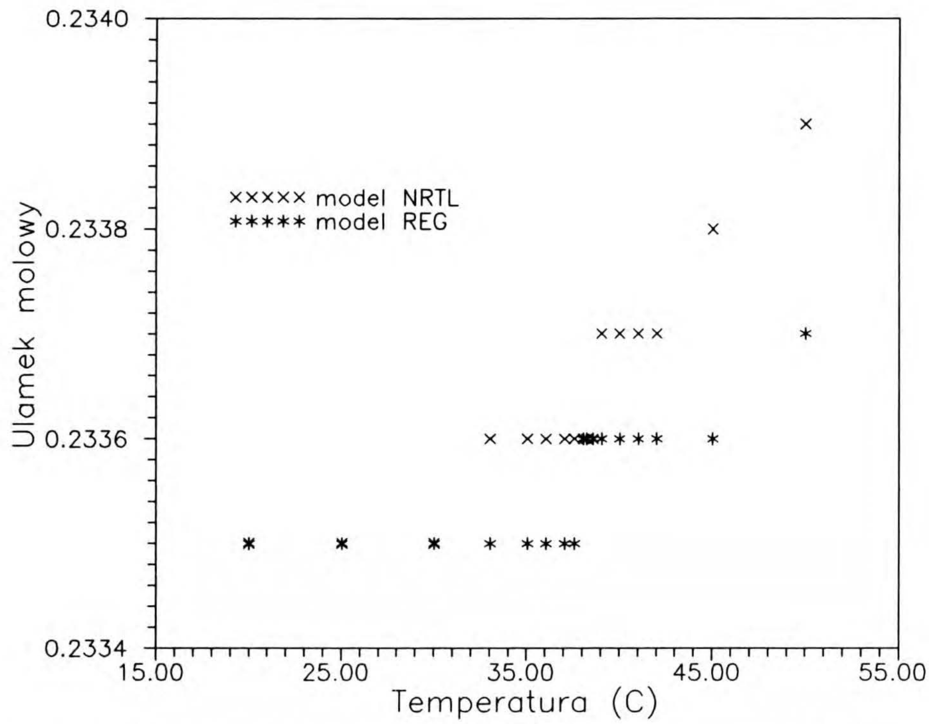
W przypadku tego układu przeanalizowano wpływ użytego modelu do obliczania współczynników aktywności na skład faz ciekłej i parowej. Jak widać na rysunkach VI-17 i VI-18 wpływ doboru modelu jest praktycznie bez znaczenia dla składu fazy ciekłej, natomiast dla fazy parowej nie może być pominięty. Rysunek został zrobiony na podstawie obliczeń dla próbki nr 13, oznaczonej w tablicy VI-7 jako "mw2334", a więc dla obszaru najbardziej interesującego. Różnica w składach fazy parowej jest przyczyną nie zamieszczenia ich w tablicy VI-8 oraz w tablicy wyników w załączniku **E**.

Prężności pary składników czystych jak i mieszanin {3-MOPN(1) + wo-



http://rcin.org.pl

da(2)} nie wymagały stosowania manometru zewnętrznego. Pełne rezultaty pomiarów zawierające temperatury i odpowiadające im ciśnienia dla poszczególnych próbek i składników czystych, wraz z odchyleniami od równania Antoine'a (wzór VI-10a) podane są w załączniku **F**. Otrzymane, w wyniku przetworzenia programem EXPVLE2, stałe równania Antoine'a przedstawione są w Tablicy VI-7.

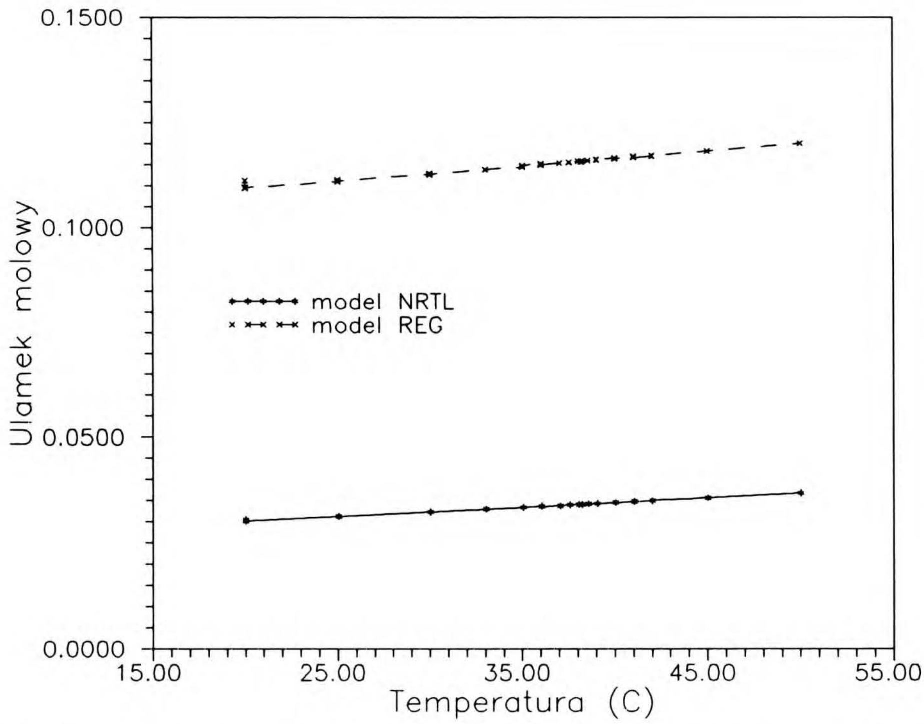



Rys.VI-17. Porównanie obliczonych składów fazy ciekłej przy użyciu różnych modeli.

Zarówno w tablicy VI-7 (kolumna 2) jak i w nagłówkach tablic załączników **D** i **E**, dla rozróżnienia próbek, stosowane są nazwy zawierające, obok pierwszych liter nazw tworzących je składników skład wyjściowy mieszanian wynikający z naważek czystych składników. Często różni się on od składu mieszaniny w naczyniu pomiarowym (szczególnie dla roztworów o dużej zawartości 3-MOPN).



http://rcin.org.pl




Rys.VI-18. Porównanie obliczonych składów fazy parowej przy użyciu różnych modeli.

Dane uzyskane nie stanowią jeszcze danych opisujących równowagi ciecz-para. Wobec względnie dużej objętości fazy parowej znacząco zmienia się skład fazy ciekłej w stosunku do składu syntetycznego. Jest to wynikiem dużej różnicy w prężnościach czystych składników. Jak wspomniano, w procesie numerycznej obróbki danych, składy fazy ciekłej były obliczane dla każdej temperatury i przybliżane za pomocą wielomianu drugiego stopnia w funkcji temperatury. Posiadając funkcyjną zależność prężności pary i składu fazy ciekłej można przeprowadzić proces interpolacji tychże dla poszczególnych temperatur. Wybrano 16 temperatur w otoczeniu punktu krytycznego, takich samych jakie badane były w pracy na temat objętości nadmiarowej dla tego układu (Łuszczyk, 1988). Wyniki interpolacji stanowią bazę do prowadzenia dalszej obróbki numerycznej w celu uzykania danych o równowadze ciecz-ciecz-para. Rezultaty w postaci składu fazy ciekłej i odpowiadającemu mu ciśnieniu dla poszczególnych temperatur przedstawiono w Tablicy VI-8. Składy i ciśnienia wydrukowane kursywą mierzone były nad roztworem o dwóch fazach ciekłych



http://rcin.org.pl

Tablica VI-7.

Współczynniki równania VI-10a opisujące prężności substancji czystych i poszczególnych próbek. W tablicy podane są również odchylenia standardowe. NP - liczba punktów doświadczalnych; NU - liczba punktów użytych w korelacji.

| Nr | Nazwa probki | NP | NU | Współczynniki równania A | B | C | RMSD kPa |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | woda | 22 | 22 | 16.473733 | 3934.608 | 41.321 | 0.003 |
| 2 | mw0191 | 35 | 34 | 16.718708 | 4055.567 | 37.300 | 0.003 |
| 3 | mw0465 | 33 | 33 | 16.597942 | 3981.856 | 39.944 | 0.003 |
| 4 | mw0551 | 36 | 36 | 16.834051 | 4109.981 | 35.642 | 0.004 |
| 5 | mw0801 | 35 | 35 | 16.920353 | 4160.404 | 33.853 | 0.004 |
| 6 | mw0897 | 34 | 33 | 17.073603 | 4255.248 | 30.381 | 0.002 |
| 7 | mw1104 | 33 | 32 | 16.689529 | 4026.955 | 38.596 | 0.001 |
| 8 | mw1417 | 40 | 39 | 16.851747 | 4123.283 | 35.107 | 0.003 |
| 9 | mw1772 | 36 | 36 | 17.065217 | 4251.898 | 30.479 | 0.002 |
| 10 | mw1933 | 33 | 33 | 16.927257 | 4169.423 | 33.435 | 0.001 |
| 11 | mw2139 | 33 | 33 | 17.175023 | 4317.562 | 28.211 | 0.001 |
| 12 | mw2163 | 33 | 33 | 17.012472 | 4214.995 | 31.979 | 0.002 |
| 13 | mw2334 | 51 | 50 | 16.845025 | 4128.038 | 34.657 | 0.001 |
| 14 | mw2374 | 35 | 32 | 17.037566 | 4239.035 | 30.810 | 0.003 |
| 15 | mw2399 | 51 | 51 | 16.844201 | 4124.481 | 34.912 | 0.001 |
| 16 | mw2556 | 33 | 33 | 16.949682 | 4190.029 | 32.467 | 0.002 |
| 17 | mw2656 | 33 | 32 | 16.790391 | 4092.716 | 36.057 | 0.003 |
| 18 | mw2823 | 33 | 33 | 16.948707 | 4185.741 | 32.743 | 0.003 |
| 19 | mw2987 | 33 | 33 | 16.837743 | 4123.905 | 34.838 | 0.002 |
| 20 | mw3146 | 33 | 33 | 16.712344 | 4059.764 | 36.798 | 0.002 |
| 21 | mw3322 | 33 | 33 | 16.572853 | 3975.997 | 39.951 | 0.002 |
| 22 | mw3533 | 34 | 34 | 16.572909 | 3985.843 | 39.240 | 0.001 |
| 23 | mw3672 | 35 | 34 | 16.726138 | 4079.275 | 35.713 | 0.002 |
| 24 | mw3994 | 33 | 32 | 16.244526 | 3813.163 | 45.069 | 0.002 |
| 25 | mw4445 | 34 | 34 | 16.185658 | 3792.043 | 45.483 | 0.002 |
| 26 | mw5008 | 33 | 33 | 16.130613 | 3776.306 | 45.640 | 0.003 |
| 27 | mw5707 | 34 | 34 | 16.440675 | 3990.675 | 36.654 | 0.002 |
| 28 | mw6601 | 34 | 33 | 15.971051 | 3790.932 | 42.180 | 0.003 |
| 29 | mw6890 | 36 | 35 | 15.893330 | 3755.021 | 43.318 | 0.002 |
| 30 | mw7614 | 33 | 33 | 15.107835 | 3441.726 | 52.373 | 0.002 |
| 31 | mw8420 | 34 | 34 | 14.708396 | 3344.905 | 53.512 | 0.002 |
| 32 | mw8882 | 33 | 33 | 13.438238 | 2846.388 | 71.228 | 0.005 |
| 33 | 3-mopn | 60 | 59 | 17.580926 | 5584.897 | 2.876 | 0.003 |



http://rcin.org.pl

Tablica VI-8.

Preżnosci pary [kPa] układu {3-MOPN(1) + woda(2)} dla temperatur w otoczeniu temperatury krytycznej mieszalności.

| 298.133 K | | 303.153 K | | 306.144 K | | 308.180 K | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| P | $x_1$ | P | $x_1$ | P | $x_1$ | P | $x_1$ |
| 3.167 | 0.0000 | 4.248 | 0.0000 | 5.034 | 0.0000 | 5.638 | 0.0000 |
| 3.223 | 0.0191 | 4.322 | 0.0191 | 5.122 | 0.0191 | 5.737 | 0.0191 |
| 3.240 | 0.0464 | 4.349 | 0.0464 | 5.154 | 0.0464 | 5.774 | 0.0464 |
| 3.243 | 0.0551 | 4.350 | 0.0551 | 5.156 | 0.0551 | 5.776 | 0.0551 |
| 3.248 | 0.0799 | 4.355 | 0.0799 | 5.161 | 0.0799 | 5.781 | 0.0799 |
| 3.258 | 0.0897 | 4.365 | 0.0897 | 5.170 | 0.0897 | 5.789 | 0.0897 |
| 3.234 | 0.1102 | 4.341 | 0.1102 | 5.146 | 0.1102 | 5.765 | 0.1102 |
| 3.239 | 0.1414 | 4.345 | 0.1414 | 5.149 | 0.1414 | 5.767 | 0.1414 |
| 3.253 | 0.1769 | 4.357 | 0.1769 | 5.161 | 0.1769 | 5.779 | 0.1769 |
| 3.240 | 0.1933 | 4.344 | 0.1933 | 5.147 | 0.1933 | 5.764 | 0.1933 |
| 3.253 | 0.2139 | 4.356 | 0.2139 | 5.158 | 0.2139 | 5.775 | 0.2139 |
| 3.241 | 0.2159 | 4.345 | 0.2159 | 5.148 | 0.2159 | 5.765 | 0.2159 |
| 3.246 | 0.2335 | 4.351 | 0.2335 | 5.154 | 0.2335 | 5.771 | 0.2335 |
| 3.255 | 0.2369 | 4.360 | 0.2369 | 5.163 | 0.2369 | 5.781 | 0.2369 |
| 3.238 | 0.2399 | 4.341 | 0.2399 | 5.144 | 0.2399 | 5.761 | 0.2399 |
| 3.248 | 0.2556 | 4.351 | 0.2556 | 5.153 | 0.2556 | 5.770 | 0.2556 |
| 3.235 | 0.2655 | 4.338 | 0.2655 | 5.140 | 0.2655 | 5.757 | 0.2655 |
| 3.244 | 0.2823 | 4.347 | 0.2824 | 5.149 | 0.2824 | 5.766 | 0.2824 |
| 3.238 | 0.2987 | 4.341 | 0.2987 | 5.142 | 0.2987 | 5.759 | 0.2987 |
| 3.247 | 0.3147 | 4.351 | 0.3147 | 5.153 | 0.3147 | 5.770 | 0.3147 |
| 3.231 | 0.3322 | 4.334 | 0.3322 | 5.136 | 0.3322 | 5.753 | 0.3322 |
| 3.245 | 0.3534 | 4.349 | 0.3534 | 5.151 | 0.3534 | 5.768 | 0.3534 |
| 3.259 | 0.3672 | 4.363 | 0.3672 | 5.165 | 0.3672 | 5.781 | 0.3672 |
| 3.243 | 0.3995 | 4.348 | 0.3995 | 5.150 | 0.3995 | 5.766 | 0.3995 |
| 3.243 | 0.4446 | 4.345 | 0.4447 | 5.144 | 0.4447 | 5.758 | 0.4447 |
| 3.237 | 0.5009 | 4.332 | 0.5010 | 5.127 | 0.5010 | 5.737 | 0.5011 |
| 3.250 | 0.5710 | 4.333 | 0.5710 | 5.116 | 0.5711 | 5.717 | 0.5711 |
| 3.190 | 0.6604 | 4.241 | 0.6605 | 5.000 | 0.6605 | 5.581 | 0.6606 |
| 3.181 | 0.6893 | 4.228 | 0.6894 | 4.984 | 0.6895 | 5.563 | 0.6896 |
| 3.014 | 0.7618 | 3.990 | 0.7619 | 4.690 | 0.7620 | 5.225 | 0.7621 |
| 2.814 | 0.8424 | 3.704 | 0.8425 | 4.341 | 0.8426 | 4.826 | 0.8427 |
| 2.445 | 0.8886 | 3.207 | 0.8887 | 3.750 | 0.8888 | 4.161 | 0.8889 |
| 0.264 | 1.0000 | 0.361 | 1.0000 | 0.434 | 1.0000 | 0.491 | 1.0000 |



http://rcin.org.pl

Tablica VI-8. c.d.

| 309.150 K | | 310.176 K | | 310.679 K | | 310.943 K | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| P | $x_1$ | P | $x_1$ | P | $x_1$ | P | $x_1$ |
| 5.948 | 0.0000 | 6.291 | 0.0000 | 6.465 | 0.0000 | 6.558 | 0.0000 |
| 6.052 | 0.0191 | 6.401 | 0.0191 | 6.578 | 0.0191 | 6.673 | 0.0191 |
| 6.091 | 0.0464 | 6.443 | 0.0464 | 6.622 | 0.0464 | 6.717 | 0.0464 |
| 6.093 | 0.0551 | 6.445 | 0.0551 | 6.624 | 0.0551 | 6.719 | 0.0551 |
| 6.098 | 0.0799 | 6.450 | 0.0799 | 6.629 | 0.0799 | 6.724 | 0.0799 |
| 6.105 | 0.0897 | 6.457 | 0.0897 | 6.636 | 0.0897 | 6.731 | 0.0897 |
| 6.083 | 0.1102 | 6.434 | 0.1102 | 6.613 | 0.1102 | 6.709 | 0.1102 |
| 6.084 | 0.1414 | 6.435 | 0.1414 | 6.613 | 0.1414 | 6.709 | 0.1414 |
| *6.095* | *0.1769* | *6.446* | *0.1769* | 6.624 | 0.1769 | 6.719 | 0.1769 |
| *6.080* | *0.1933* | *6.431* | *0.1933* | *6.609* | *0.1933* | 6.704 | 0.1933 |
| *6.090* | *0.2139* | *6.441* | *0.2139* | *6.619* | *0.2139* | *6.714* | *0.2139* |
| *6.082* | *0.2159* | *6.432* | *0.2159* | *6.611* | *0.2159* | *6.706* | *0.2159* |
| *6.087* | *0.2335* | *6.438* | *0.2335* | *6.616* | *0.2335* | *6.711* | *0.2335* |
| *6.097* | *0.2369* | *6.448* | *0.2369* | *6.626* | *0.2369* | *6.722* | *0.2369* |
| *6.076* | *0.2399* | *6.427* | *0.2399* | *6.605* | *0.2399* | *6.700* | *0.2399* |
| *6.086* | *0.2556* | *6.436* | *0.2556* | *6.614* | *0.2556* | *6.709* | *0.2556* |
| *6.073* | *0.2655* | *6.424* | *0.2655* | *6.602* | *0.2655* | *6.697* | *0.2656* |
| *6.082* | *0.2824* | *6.432* | *0.2824* | *6.610* | *0.2824* | 6.705 | 0.2824 |
| *6.074* | *0.2987* | *6.424* | *0.2987* | *6.602* | *0.2987* | 6.697 | 0.2987 |
| *6.086* | *0.3147* | *6.436* | *0.3147* | 6.614 | 0.3147 | 6.709 | 0.3148 |
| *6.069* | *0.3322* | 6.419 | 0.3322 | 6.597 | 0.3322 | 6.692 | 0.3322 |
| 6.084 | 0.3534 | 6.434 | 0.3534 | 6.611 | 0.3534 | 6.706 | 0.3534 |
| 6.096 | 0.3672 | 6.446 | 0.3672 | 6.623 | 0.3672 | 6.718 | 0.3672 |
| 6.081 | 0.3996 | 6.430 | 0.3996 | 6.608 | 0.3996 | 6.703 | 0.3996 |
| 6.072 | 0.4447 | 6.420 | 0.4448 | 6.597 | 0.4448 | 6.692 | 0.4448 |
| 6.049 | 0.5011 | 6.394 | 0.5011 | 6.570 | 0.5011 | 6.664 | 0.5011 |
| 6.024 | 0.5712 | 6.365 | 0.5712 | 6.537 | 0.5712 | 6.630 | 0.5712 |
| 5.878 | 0.6606 | 6.206 | 0.6607 | 6.373 | 0.6607 | 6.462 | 0.6607 |
| 5.858 | 0.6896 | 6.185 | 0.6896 | 6.351 | 0.6897 | 6.439 | 0.6897 |
| 5.497 | 0.7621 | 5.799 | 0.7622 | 5.951 | 0.7622 | 6.033 | 0.7622 |
| 5.073 | 0.8427 | 5.345 | 0.8427 | 5.483 | 0.8428 | 5.557 | 0.8428 |
| 4.370 | 0.8889 | 4.600 | 0.8890 | 4.717 | 0.8890 | 4.779 | 0.8890 |
| 0.520 | 1.0000 | 0.553 | 1.0000 | 0.569 | 1.0000 | 0.578 | 1.0000 |



http://rcin.org.pl

Tablica VI-8. c.d.

| 311.122 K | | 311.146 K | | 311.146 K | | 311.678 K | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| P | $x_1$ | P | $x_1$ | P | $x_1$ | P | $x_1$ |
| 6.622 | 0.0000 | 6.630 | 0.0000 | 6.644 | 0.0000 | 6.823 | 0.0000 |
| 6.738 | 0.0191 | 6.747 | 0.0191 | 6.781 | 0.0191 | 6.943 | 0.0191 |
| 6.783 | 0.0464 | 6.792 | 0.0464 | 6.827 | 0.0464 | 6.990 | 0.0464 |
| 6.785 | 0.0551 | 6.794 | 0.0551 | 6.829 | 0.0551 | 6.992 | 0.0551 |
| 6.790 | 0.0799 | 6.799 | 0.0799 | 6.834 | 0.0799 | 6.997 | 0.0799 |
| 6.796 | 0.0897 | 6.805 | 0.0897 | 6.840 | 0.0897 | 7.003 | 0.0897 |
| 6.774 | 0.1102 | 6.783 | 0.1102 | 6.818 | 0.1102 | 6.981 | 0.1102 |
| 6.774 | 0.1414 | 6.783 | 0.1414 | 6.818 | 0.1414 | 6.981 | 0.1414 |
| 6.785 | 0.1769 | 6.793 | 0.1769 | 6.828 | 0.1769 | 6.991 | 0.1769 |
| 6.769 | 0.1933 | 6.778 | 0.1933 | 6.813 | 0.1933 | 6.976 | 0.1933 |
| 6.779 | 0.2139 | 6.788 | 0.2139 | 6.823 | 0.2139 | 6.985 | 0.2139 |
| 6.771 | 0.2159 | 6.780 | 0.2159 | 6.815 | 0.2159 | 6.978 | 0.2159 |
| *6.777* | *0.2335* | 6.786 | 0.2335 | 6.820 | 0.2335 | 6.983 | 0.2335 |
| *6.787* | *0.2369* | 6.796 | 0.2369 | 6.831 | 0.2369 | 6.993 | 0.2369 |
| *6.765* | *0.2399* | 6.774 | 0.2399 | 6.809 | 0.2399 | 6.971 | 0.2399 |
| *6.774* | *0.2556* | 6.783 | 0.2556 | 6.818 | 0.2556 | 6.980 | 0.2556 |
| 6.762 | 0.2656 | 6.771 | 0.2656 | 6.806 | 0.2656 | 6.968 | 0.2656 |
| 6.771 | 0.2824 | 6.779 | 0.2824 | 6.814 | 0.2824 | 6.977 | 0.2824 |
| 6.763 | 0.2987 | 6.771 | 0.2987 | 6.806 | 0.2987 | 6.968 | 0.2987 |
| 6.775 | 0.3148 | 6.783 | 0.3148 | 6.818 | 0.3148 | 6.980 | 0.3148 |
| 6.757 | 0.3322 | 6.765 | 0.3322 | 6.800 | 0.3322 | 6.962 | 0.3322 |
| 6.771 | 0.3534 | 6.780 | 0.3534 | 6.815 | 0.3534 | 6.977 | 0.3535 |
| 6.783 | 0.3672 | 6.792 | 0.3672 | 6.827 | 0.3672 | 6.989 | 0.3672 |
| 6.768 | 0.3996 | 6.777 | 0.3996 | 6.811 | 0.3996 | 6.973 | 0.3996 |
| 6.756 | 0.4448 | 6.765 | 0.4448 | 6.800 | 0.4448 | 6.961 | 0.4448 |
| 6.728 | 0.5011 | 6.737 | 0.5011 | 6.771 | 0.5011 | 6.931 | 0.5011 |
| 6.693 | 0.5712 | 6.701 | 0.5712 | 6.735 | 0.5712 | 6.892 | 0.5712 |
| 6.523 | 0.6607 | 6.531 | 0.6607 | 6.564 | 0.6607 | 6.715 | 0.6607 |
| 6.500 | 0.6897 | 6.508 | 0.6897 | 6.541 | 0.6897 | 6.692 | 0.6897 |
| 6.089 | 0.7622 | 6.096 | 0.7622 | 6.126 | 0.7622 | 6.265 | 0.7622 |
| 5.607 | 0.8428 | 5.614 | 0.8428 | 5.641 | 0.8428 | 5.766 | 0.8428 |
| 4.821 | 0.8890 | 4.827 | 0.8890 | 4.850 | 0.8890 | 4.956 | 0.8890 |
| 0.584 | 1.0000 | 0.585 | 1.0000 | 0.586 | 1.0000 | 0.604 | 1.0000 |



http://rcin.org.pl

Tablica VI-8. c.d.

| 312.177 K | | 313.160 K | | 318.150 K | | 323.270 K | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| P | $x_1$ | P | $x_1$ | P | $x_1$ | P | $x_1$ |
| 7.009 | 0.0000 | 7.387 | 0.0000 | 9.589 | 0.0000 | 12.339 | 0.0000 |
| 7.132 | 0.0191 | 7.517 | 0.0191 | 9.761 | 0.0191 | 12.641 | 0.0191 |
| 7.180 | 0.0464 | 7.568 | 0.0464 | 9.829 | 0.0464 | 12.730 | 0.0464 |
| 7.182 | 0.0551 | 7.570 | 0.0551 | 9.834 | 0.0551 | 12.741 | 0.0551 |
| 7.187 | 0.0799 | 7.575 | 0.0799 | 9.839 | 0.0799 | 12.746 | 0.0799 |
| 7.193 | 0.0897 | 7.581 | 0.0897 | 9.841 | 0.0897 | 12.744 | 0.0897 |
| 7.172 | 0.1102 | 7.560 | 0.1102 | 9.822 | 0.1102 | 12.727 | 0.1102 |
| 7.171 | 0.1414 | 7.558 | 0.1414 | 9.816 | 0.1414 | 12.716 | 0.1415 |
| 7.181 | 0.1769 | 7.568 | 0.1769 | 9.824 | 0.1769 | 12.721 | 0.1769 |
| 7.165 | 0.1933 | 7.552 | 0.1933 | 9.807 | 0.1933 | 12.702 | 0.1933 |
| 7.175 | 0.2139 | 7.561 | 0.2139 | 9.814 | 0.2139 | 12.707 | 0.2139 |
| 7.167 | 0.2159 | 7.554 | 0.2159 | 9.811 | 0.2159 | 12.710 | 0.2159 |
| 7.173 | 0.2335 | 7.559 | 0.2335 | 9.813 | 0.2335 | 12.705 | 0.2335 |
| 7.183 | 0.2369 | 7.570 | 0.2369 | 9.825 | 0.2369 | 12.720 | 0.2370 |
| 7.161 | 0.2399 | 7.547 | 0.2399 | 9.799 | 0.2399 | 12.691 | 0.2400 |
| 7.169 | 0.2556 | 7.555 | 0.2556 | 9.806 | 0.2557 | 12.695 | 0.2557 |
| 7.158 | 0.2656 | 7.544 | 0.2656 | 9.796 | 0.2656 | 12.688 | 0.2656 |
| 7.166 | 0.2824 | 7.552 | 0.2824 | 9.805 | 0.2824 | 12.696 | 0.2825 |
| 7.158 | 0.2987 | 7.544 | 0.2987 | 9.793 | 0.2987 | 12.680 | 0.2987 |
| 7.170 | 0.3148 | 7.556 | 0.3148 | 9.805 | 0.3148 | 12.689 | 0.3148 |
| 7.152 | 0.3322 | 7.538 | 0.3322 | 9.786 | 0.3322 | 12.670 | 0.3323 |
| 7.166 | 0.3535 | 7.552 | 0.3535 | 9.797 | 0.3535 | 12.676 | 0.3536 |
| 7.178 | 0.3672 | 7.563 | 0.3672 | 9.806 | 0.3672 | 12.682 | 0.3673 |
| 7.162 | 0.3996 | 7.547 | 0.3996 | 9.787 | 0.3997 | 12.655 | 0.3998 |
| 7.149 | 0.4448 | 7.532 | 0.4448 | 9.762 | 0.4449 | 12.614 | 0.4450 |
| 7.118 | 0.5011 | 7.498 | 0.5012 | 9.710 | 0.5013 | 12.537 | 0.5014 |
| 7.076 | 0.5713 | 7.450 | 0.5713 | 9.622 | 0.5714 | 12.395 | 0.5716 |
| 6.892 | 0.6607 | 7.252 | 0.6608 | 9.340 | 0.6610 | 11.995 | 0.6612 |
| 6.868 | 0.6897 | 7.226 | 0.6897 | 9.303 | 0.6900 | 11.944 | 0.6902 |
| 6.427 | 0.7622 | 6.756 | 0.7623 | 8.655 | 0.7625 | 11.055 | 0.7628 |
| 5.912 | 0.8428 | 6.209 | 0.8429 | 7.916 | 0.8431 | 10.062 | 0.8434 |
| 5.079 | 0.8891 | 5.328 | 0.8891 | 6.758 | 0.8894 | 8.542 | 0.8896 |
| 0.622 | 1.0000 | 0.658 | 1.0000 | 0.875 | 1.0000 | 1.161 | 1.0000 |



http://rcin.org.pl

# VII KORELACJE

Termin "korelacja" oznacza znalezienie zależności pomiędzy pewnymi wielkościami (nie koniecznie bezpośrednich) przy zastosowaniu wyrażenia matematycznego zawierającego współczynniki dobieralne zwane parametrami.[†] Bardzo często parametry mają mniejsze lub większe uzasadnienie teoretyczne. W przypadku równowag ciecz-para i ciecz-ciecz takim wyrażeniem pozwalającym np. obliczyć skład fazy parowej, która jest wielkością skorelowaną, może być np. równanie stanu lub wzór na nadmiarową energię Gibbsa. Zastosowanie równań stanu nie jest omawiane w tej pracy. Szczegółowy przegląd tego zagadnienia przedstawiony został w pracach Anderki (1989,1990). Tutaj zostaną omówione korelacje za pomocą metody $\gamma$-$\phi$ (jako głównie stosowanej w tej pracy) czyli algorytm Barkera i równania korelacyjne oraz związane z tym zagadnienia doboru funkcji celu, metody optymalizacji, liczby stałych i.t.d. Problemy te są bardziej szczegółowo opisane przez Hofmana (1982) w jego pracy doktorskiej. W dalszej części rozdziału omówione są trzy programy komputerowe stosowane do obliczeń w tej pracy oraz rezultaty tych obliczeń.

## VII-1 METODA BARKERA

W 1953 roku Barker zaproponował algorytm do korelacji równowag ciecz-para przy wykorzystaniu niepełnych danych równowagowych, czyli na podstawie znajomości ciśnienia P nad roztworem o składzie $\underline{x}$ w temperaturze T. Oczywiście chodzi tu o zbiór tych informacji dla kilku składów. Zastosowana została metoda najmniejszych kwadratów, a funkcją minimalizowaną jest suma kwadratów odchyleń ciśnienia obliczonego od zmierzone-

---

†Bardzo często korelacja jest traktowana na równi z wygładzaniem danych, które polega właściwie na dobraniu współczynników wyrażenia matematycznego w celu opisania rezultatów pomiaru w zakresie zmierzonej zmiennej niezależnej.



http://rcin.org.pl

go. W tej metodzie wymagana jest znajomość wyrażenia na nadmiarową energię Gibbsa.

W literaturze opisano wiele równań korelacyjnych na $G^E$. Ich szczegółowe przeglądy, włączając występujące modyfikacje, były wielokrotnie publikowane (Hala, 1977, Sørensen, 1979). Większość tych równań ma obecnie marginalne znaczenie (np. Margulesa czy Van Laara). Znaczenia nabrały te, których parametrom można przypisać pewną zależność temperaturową i których stosowalnść może być rozciągnięta na układy więcej niż dwuskładnikowe.

Poniżej przedstawione są te równania, które stosowane były w tej pracy.

### VII-1.1. **Równanie Redlicha-Kistera**

Rownanie Redlicha-Kistera (1948) jest zależnością typu wielomianowego, liniową w funkcji jego współczynników. Jest bardzo często stosowane do opisu wielkości nadmiarowych w funkcji stężenia układów dwuskładnikowych w postaci:

$$X^E(x) = x(1-x) \sum_{i=0} a_i (2x-1)^i \qquad \text{VII-1}$$

gdzie: x jest stężeniem w postaci ułamka molowego, wagowego czy też objętościowego.

Powyższa postać zapewnia zerowanie się funkcji $X^E$ w warunkach brzegowych, wymagane dla funkcji nadmiarowych. Jest to równanie bardzo elastyczne, pozwalające opisać nawet bardzo skomplikowane przebiegi funkcji nadmiarowych. Jednocześnie, stosowane bezkrytycznie, może prowadzić do absurdalnych wyników. Sygnalizowane to jest w wielu pracach np. Gierycza (1982). Nadmienić należy, że opis bezpośrednio mierzalnych funkcji nadmiarowych takich jak entalpia mieszania czy nadmiarowa objętość mieszania jest typowym przykładem wygładzania danych, a nie korelacji. Istnieje wiele odmian tego równania stosowanych do konkretnych układów i konkretnych wielkości. Modyfikacje polegają na dokonaniu pewnych transformacji zmiennej niezależnej (stężenia) [np. Neau (1972) zmodyfikowała zmienną stężeniową dodając parametr zależny od rodzaju korelowanego



http://rcin.org.pl

układu], lub wykorzystaniu w korelacji wyrazów zawierających określone wykładniki wielomianu (np. tylko parzyste czy tylko ułamkowe i ich wielokrotności).

Rozszerzenie tego równania na układy wieloskładnikowe jest niezmiernie trudne ze względu na brak teoretycznych podstaw wyznaczenia współczynników równania charakterystycznych dla układu dwuskładnikowego i ich wzajemnej zależności w układzie wieloskładnikowym. Posiadając jednak wystarczającą ilość danych w funkcji dwóch parametrów, np. stężenia i temperatury, można pokusić się o znalezienie zależności funkcyjnej współczynników od, powiedzmy, temperatury. Pozwoliłoby to na możliwość interpolacji funkcji, lecz wyciąganie szerszych wniosków jest nie uzasadnione.

Najprostsza forma równania R-K, tzn. z jednym współczynnikiem, jest równoważna wyrażeniu na $G^E$ wyprowadzonemu z teorii roztworów regularnych Guggenheima (1953). Wpływ dalszych członów równania VII-1 na kształt i symetrię $G^E$ był ostatnio przedstawiony w podręczniku Prausnitza i wsp. (1986).

W przypadku zastosowania równania R-K do korelacji równowag ciecz-para w bezpośredniej korelacji nie stosuje się formy VII-1 lecz jej pochodne względem składu gdzie $X^E = G^E/RT$.

### VII-1.2. **Równanie NRTL i LEMF**

Równanie NRTL (Non-Random Two Liquid) opublikowane zostało przez Renona i Prausnitza (1968) jako pochodne i niejako uogólnienie wcześniejszych równań takich jak Wilsona (1964), Blacka (1959). Krótko potem Renon opublikował książkę (Renon i wsp.; 1971), w której opisano stosowanie tego równania do układów dwuskładnikowych z rozszerzeniem na inne wielkości termodynamiczne, takie jak entalpia mieszania, równowaga ciecz-ciecz i graniczny współczynnik aktywności. Wprowadzono jednocześnie liniową temperaturową zależność stałych.



http://rcin.org.pl

$$G^E/RT = \sum x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \qquad \text{VII-2}$$

gdzie: $G_{ji} = \exp[-\alpha_{ji}\tau_{ji}]$; $\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii})/RT$ $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$

$g_{ij}$ jest energią oddziaływania cząsteczek *i* i *j*, natomiast $\alpha_{ij}$ jest parametrem wyrażającym, wg. autorów, odwrotność liczby koordynacyjnej. Parametry $\tau$ i $\alpha$ są dobierane podczas korelacji danych eksperymentalnych.

Równanie NRTL należy do grupy równań opartych na tzw. koncepcji stężeń lokalnych. Koncepcja ta polega na tym, że przyjmuje się, że prawdopodobieństwo znalezienia cząsteczki A w bezpośrednim sąsiedztwie centralnej cząsteczki B jest proporcjonalne do różnicy energii oddziaływania BB i AB. Czynnikiem ważącym to prawdopodobieństwo jest czynnik Boltzmana $\exp(-\alpha\tau)$. Takie założenie było w przeszłości krytykowane (Flemr, 1975) jako nie konsystentne termodynamicznie, nie mniej jednak równanie to zdobyło sobie ogromną popularność. Wynika ona z dwóch podstawowych zalet:

- jest wielokrotnie różniczkowalne względem składu (czynnik exp), co przy ograniczonej liczbie dobieralnych parametrów pozwala przewidzieć rozpad roztworu na dwie fazy ciekłe;
- daje możliwość przewidywania własności roztworów wieloskładnikowych na podstawie parametrów uzyskanych z danych dla roztworów dwuskładnikowych.

Istnieje bogata literatura opisująca zastosowania równania NRTL jak również jego modyfikacji. Oprócz, niejako klasycznego, zastosowania do korelacji równowag ciecz-para, równanie to jest stosowane do korelacji i przewidywania równowag ciecz-ciecz w układach dwu- i trójskładnikowych. Zdolności korelacyjne były badane przez wielu autorów. Ponieważ stwierdzono, że równanie to może mieć wiele rozwiązań, Mattelin i Verhoeye (1975) zbadali w jakim zakresie zbiory parametrów uzyskane z korelacji danych LLE dają rezultaty konsystentne termodynamicznie. Stwierdzili oni, że dla układu symetrycznego najwyższą wartość jaką może przybrać parametr $\alpha$ aby równanie pozwalało na rozwarstwienie się roztworu jest 0.427. Dla wyższych wartości niemożliwe jest spełnienie warunków stanu krytycznego (druga i trzecia pochodna funkcji $G^M$ względem składu równa zero). Zależność kształtu krzywej współistnienia od wielkości parametru



http://rcin.org.pl

$\alpha$ badana była również ostanio przez Bittricha i wsp. (1989). Według ich badań, użycie parametru $\alpha$ bliskiego -1 (sprowadza się to do równania znanego jako LEMF (Marina i Tassios, 1973)) daje lepszy opis krzywej binodalnej w bezpośredniej bliskości punktu krytycznego. Niestety, autorzy nic nie mówią na temat temperaturowej zależności stałych energetycznych. Problemy związane z odpowiednią korelacją równowag ciecz-ciecz wynikają z braku teoretycznie uzasadnionego wyrażenia wiążącego te dwie wielkości (tzn. $(g_{ij} - g_{jj}) = f(T)$). Zawarta w czynniku Boltzmana zależność temperaturowa nie jest wystarczająca, gdy chcemy korelować w większym zakresie temperatur i sami autorzy równania zalecają stosowanie liniowej zależności stałych od temperatury. W przypadku równowag ciecz-para jest to wystarczające, lecz dane LLE korelują się źle. W literaturze podane są przykłady zastosowań różnych wyrażeń, m.in. wielomianu kwadratowego, za pomocą którego Ochi i wsp. (1990) opisali nawet luki zamknięte.

Problemy związane z jednoczesną korelacją równowag ciecz-para i ciecz-ciecz oraz wspólnej korelacji granicznego współczynnika aktywności były rozpatrywane w naszej pracowni. Autor niniejszej pracy zaproponował wspólną korelację równaniem NRTL jednego z granicznych współczynników aktywności i danych LLE (Stryjek i Łuszczyk, 1980) w celu uzyskania danych LLE w zakresie stężeń homogenicznego roztworu. Pozwala to obliczyć trzy parametry NRTL. W późniejszej pracy (Stryjek i wsp., 1981) do tego celu sprawdzono również inne równania (LEMF, UNIQUAC i LCG (Vera i wsp., 1977)). Zastosowanie współczynnika aktywności w granicznym rozcieńczeniu jest szczególnie atrakcyjne, ponieważ można go stosunkowo łatwo zmierzyć za pomocą chromatografii gazowej (Conder i Young, 1979). Ponadto, najczęściej pomiar dotyczy układu, którego składniki różnią się bardzo prężnościami pary i pomiar równowagi ciecz-para jest bardzo trudny. Tego typu korelacje prowadzone są również w innych ośrodkach naukowych (patrz np. wcześniejsze i obecne prace Kikica i wsp., 1983). Ogólnie, problemy wspólnej korelacji LLE i VLE przedyskutowane zostały w pracy Malanowskiego i wsp. (1981).

Ostatnio De Pablo i Prausnitz (1989), w celu poprawienia opisu krzywej współistnienia rówaniem NRTL, zastosowali procedurę tranformacji składów za pomocą funkcji skalującej, analogiczną do zastosowanej przez Foxa (1979) do opisu krzywej współistnienia ciecz-gaz w układach jedno-



http://rcin.org.pl

składnikowych.

### VII-1.3. **Równanie UNIQUAC**

Równanie UNIQUAC jest kontynuacją idei stężeń lokalnych, z tym, że całkowity nadmiar energii Gibbsa podzielony jest na dwa udziały: jeden związany z dystrybucją cząsteczek tworzących roztwór spowodowanej różnicami w kształcie i wielkości cząsteczek, oraz drugi - związany z energetycznym oddziaływaniem pomiędzy elementami cząsteczek. Wprowadzony przez Abramsa i Prausnitza (1978) zyskał sobie sporą popularność jako model choć częściowo podbudowany teorią molekularną i w którym część parametrów może być określona na podstawie budowy molekularnej.

$$G^E = G^E_{comb} + G^E_{res} \qquad \text{VII-3}$$

$$G^E_{comb}/RT = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \qquad \text{VII-4}$$

$$G^E_{res}/RT = - \sum_i q_i x_i \ln\left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \qquad \text{VII-5}$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \qquad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \qquad \text{VII-6}$$

$$\tau_{ji} = \exp[-(u_{ji} - u_{ii})/RT] \qquad \text{VII-7}$$

Parametry $\theta$ (średni ułamek powierzchniowy) i $\Phi$ (średni ułamek objętościowy) obliczane są na podstawie molekularnych parametrów $r_i$ i $q_i$ określonych ze struktury cząsteczek i promieni van der Waalsa podanych przez Bondiego (1968) dla poszczególnych grup atomów. Parametr z jest liczbą koordynacyjną sieci, na której rozmieszczone są poszczególne zręby atomowe cząsteczek, przyjętą przez autorów w oryginalnej pracy równą 10. Równanie UNIQUAC posiada tylko dwa dobieralne parametry energetyczne, w związku z czym jego zdolności korelacyjne są mniejsze niż równania NRTL. W celu usunięcia tej niedogodności powstało wiele modyfikacji (Anderson i Prausnitz, 1975; prace Nagaty i wsp., 1981a, 1981b; oraz Nagaty, 1982, 1985). Skjold-Jørgensen i wsp. (1980, 1982) podali wyrażenie na temperaturową zależność parametru z. Również parametry energetyczne podawane są



http://rcin.org.pl

jako liniowe, kwadratowe czy hiperboliczne funkcje temperatury. Szczegółowy przegląd zastosowań i modyfikacji tego rówania podane zostały w pracach Sørensena i wsp. (1979a,b,c) i Rasmussena (1983).

## VII-2. FUNKCJA CELU I ALGORYTMY OBLICZEŃ

Korelacje wyników doświadczalnych wymagają nie tylko wyboru równania korelacyjnego, lecz także wyboru funkcji celu oraz algorytmu (sposobu) korelacji. W obliczeniach związanych z doborem parametrów równania korelacyjnego stosuje się metodę najmniejszych kwadratów opartą na warunku:

$$\sum_i \{X_i^{exp.} - X_i^{calc.}(\mathbf{A})\}^2 = \min \qquad \text{VII-8}$$

gdzie X oznacza dowolną zmienną zależną, natomiast **A** wektor parametrów. Metoda ta jest opisana w wielu podręcznikach (Strzałkowski i Śliżyński, 1978). Warunek VII-8 jest podany w najprostszej formie, lecz w pewnych przypadkach, gdy korelowane są równocześnie różne wielkości, wprowadzane są dodatkowe składniki. Wtedy, gdy udziały poszczególnych wielkości nie są równocenne, np. z powodu różnej dokładności, czy też wielkośći absolutnej, konieczne jest wprowadzenie ważenia punktów, czyli nadawanie im różnego ciężaru statystycznego.

Wartość obliczona $X_{calc}$ jest nie tylko funkcją zmiennej (zmiennych) niezależnej, lecz również parametrów **A**. Najczęściej warunek VII-8 jest nieliniowy względem parametrów, co oznacza, że obliczenia muszą być prowadzone w sposób iteracyjny, a w kolejnych iteracjach uzyskujemy coraz lepsze przybliżenie parametrów równania. Wiąże się to z zagadnieniem wyboru startowych parametrów równania, które pozwolą uzyskać zbieżny ciąg rozwiązań. Powszechnie stosowana jest metoda Newtona-Raphsona (Ralston, 1975) jako najprostsza, lecz również metoda Marquardt'a (1963), dająca, przy umiarkowanej ilości parametrów dobieralnych, ciąg zawsze zbieżny. W tej pracy właśnie ta metoda była stosowana we wszystkich rozwiązywanych problemach.

Powyższe uwagi dotyczą sytuacji, gdy liczba punktów eksperymentalnych znakomicie przewyższa liczbę dobieralnych parametrów. W przypadku,



http://rcin.org.pl

gdy liczby te są równe, do znajdowania parametrów stosowana jest metoda Newtona polegająca na rozwiązaniu układu równań liniowych VII-9 względem parametrów. Równania te są rozwinięciem w szereg, obciętym po pierwszym wyrazie, wokół prawdziwych rozwiązań.

$$\left.\begin{aligned} F_1 &= \frac{\partial F_1}{\partial A_1}\delta A_1 + \frac{\partial F_1}{\partial A_2}\delta A_2 + \ldots + \frac{\partial F_1}{\partial A_n}\delta A_n = 0 \\ F_2 &= \frac{\partial F_2}{\partial A_1}\delta A_1 + \frac{\partial F_2}{\partial A_2}\delta A_2 + \ldots + \frac{\partial F_2}{\partial A_n}\delta A_n = 0 \\ &\vdots \\ F_n &= \frac{\partial F_n}{\partial A_1}\delta A_1 + \frac{\partial F_n}{\partial A_2}\delta A_2 + \ldots + \frac{\partial F_n}{\partial A_n}\delta A_n = 0 \end{aligned}\right\} \qquad \text{VII-9}$$

## VII-3. KORELACJE RÓWNOWAGI CIECZ-PARA

Dane zamieszczone w tablicy VI-8 były korelowane metodami: Tao (1961), MGC (Mixon i wsp., 1965)i Barkera (1953) z wykorzystaniem równań Redlicha-Kistera, NRTL a także LEMF.[†] Wszystkie te metody zostały zaimplementowane w programie FITVLE, który zapewniał jednakowe procedury minimalizacji, zunifikowany sposób obliczania wielkości pomocniczych takich jak np. prężności pary, współczynniki wirialne, jednakowy sposób wyprowadzania danych i.t.d. Program umożliwia również przetwarzanie rezultatów obliczeń programem EXPVLE2 tzn. interpolacji całkowitej prężności pary i składu fazy ciekłej dla zadanej temperatury.

Próba zastosowania metody Tao lub MGC miała na celu uzyskanie obliczenia równowagi termodynamicznej tzn. danych PTxy bez stosowania jakiegokolwiek modelu termodynamicznego. Jak wiadomo, wybór modelu determinuje wielkość i kształt nadmiarowej energii Gibbsa, wartości współczynników aktywności i.t.d. Jak zostało powiedziane wcześniej, metoda Tao oraz MGC wymaga wygładzenia danych o prężności pary w funkcji stężenia. Zastosowano metodę funkcji sklejanych trzeciego stopnia (ang. *cubic spli-*

---

[†] W pracy tej nazwa LEMF jest stosowana w umownie w korelacjach z ujemnym dobieralnym parametrem $\alpha$, w celu odróżnienia od korelacji równaniem NRTL z dodatnimi wartościami $\alpha$.

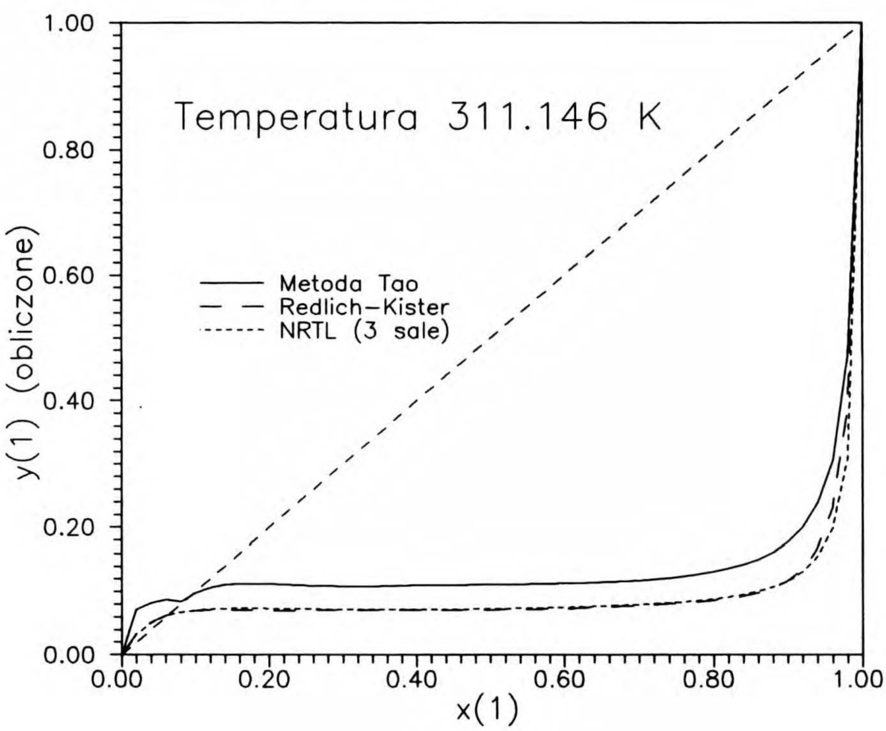


http://rcin.org.pl

*nes*) (Fortuna i wsp., 1982, Hofman, 1982). Jako drugi sposób wygładzania prężności pary nad roztworem zastosowano opis "nadmiarowego" ciśnienia w stosunku do ciśnienia wynikającego z prawa Raoulta:

$$P = \sum x_i P^0 + x_1(1 - x_1) \sum_{i=0} C_i (1 - 2x_1)^i \qquad \text{VII-10}$$

Sposób ten jest często stosowany przez grupę B.D.Smith'a (Khurma, 1983). Niestety, obie metody dawały rezultaty niezadowalające. W metodzie Tao obecność punktu azeotropowego powodowało trudność zbiegania sie funkcji minimalizowanej do zadanego kryterium. Następstwem tego było uzyskanie błędnej estymaty stosunku współczynników aktywności i błędnego policzenia współczynnika w n+1 punkcie wektora stężeń. Dobitnie ilustruje to rysunek VII-1 na przykładzie obliczonego składu fazy parowej.




Rys.VII-1. Porównanie obliczonego składu fazy parowej za pomocą metody Tao i równaniami Redlicha-Kistera i NRTL z trzema parametrami dobieralnymi dla izotermy krytycznej.

Metoda MGC w gruncie rzeczy sprowadza sie do policzenia numerycznej pochodnej $G^E$ w punkcie n z wartości funkcji w punktach n-1 oraz n+1. Ponieważ układ jest bardzo niesymetryczny, trudno było założyć wyjściowe



http://rcin.org.pl

przybliżenie nadmiaru energii Gibbsa. Układy o mniejszych odchyleniach od doskonałości mogły być korelowane przy startowej zerowej wartości $G^E$. W przypadku badanego układu, nawet założenie modelu roztworów regularnych z odpowiednio dużą stałą ( >2 ) nie dawały zbieżnego szeregu rozwiązań. Algorytmy powyższych metod przedstawione są w załączniku **B**.

W związku z powyższym zdecydowano się na metodę Barkera i dwa równania korelacyjne: równanie Redlicha-Kistera i równanie NRTL. Model UNIQUAC jako zbyt mało elastyczny wyłączono z korelacji VLE.

Jako procedury minimalizacyjne stosowane były: procedura ORT (Malanowski, 1974) rozwiązująca układ równań liniowych metodą ortogonalizacji wielomianów oraz procedura CURFIT opisana w książce Bevingtona (1968), w której zaimplementowany jest algorytm Marquardt'a (1963). Jako kryterium dopasowania równań korelacyjnych do danych doświadczalnych uwzględniane było odchylenie standardowe zdefiniowane:

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_i [P_i - P_i^{obl}(\mathbf{A})]^2}{n - k}} \qquad \text{VII-11}$$

gdzie n jest liczbą punktów doświadczalnych, k - liczbą dobieranych stałych. Drugim kryterium była wielkość $\chi^2$ (chi-kwadrat)

$$\chi^2 = \sum_i \frac{\left(P_i - P_i^{obl}\right)^2}{\sigma_i^2} \qquad \text{VII-12}$$

gdzie $\sigma_i$ jest estymowanym błędem pomiaru i-tego punktu. W praktyce ustala się średni błąd jakim obarczone są pomiary i ten stosuje się dla wszystkich punktów. W procedurze CURFIT, oprócz parametrów, obliczane są również ich wariancje $\sigma$. Wartości ich jednak silnie zależą od uzyskanej wielkości $\chi^2$. Im wartość ta jest bliższa jedności, tym bardziej realne są wariancje współczynników. Potrojona wartość wariancji, gdy $\chi^2 \cong 1$, daje nam 95% przedział ufności. W tablicach VII-1 i VII-2, obok wartości współczynników i ich wariancji, podane jest również RMSD i $\chi^2$.

Równanie Redlicha-Kistera, z powodu swojej elastyczności wydawało się najodpowiedniejsze do korelacji tak trudnej zależności ciśnienia od składu. Wobec dużej liczby punktów eksperymentalnych istniała możliwość dobrania odpowiedniej liczby stałych równania. (Dozwolone było dobranie nawet 10 stałych, stosując kryterium co najmniej 3 punktów na jedną



http://rcin.org.pl

stałą.) W praktyce okazało się, że nie było to konieczne.

Na rysunku VII-2 przedstawione są rezultaty korelacji równaniem Redlicha-Kistera dla wybranych izoterm z tablicy VI-8; izotermy 298.133, 303.153 i 309.15 K znajdują się w zakresie występowania dwóch faz ciekłych, izoterma krytyczna 311.146 K oraz izotermy 313.160, 318.150 i 323.270 K, w których faza ciekła jest homogeniczna w całym zakresie stężeń. Dobór izoterm pozwalał pokryć zakres temperatur w miarę równomiernie.

W korelacjach zastosowano równanie NRTL w jego oryginalnej formie zaproponowanej przez Renona i Prausnitza (1968). Jak powiedziano, istnieje wiele modyfikacji tego rówania, szczególnie do polepszenia korelacji równowag ciecz-ciecz, lecz w dalszym ciągu największą elastyczność posiada jego podstawowa forma.

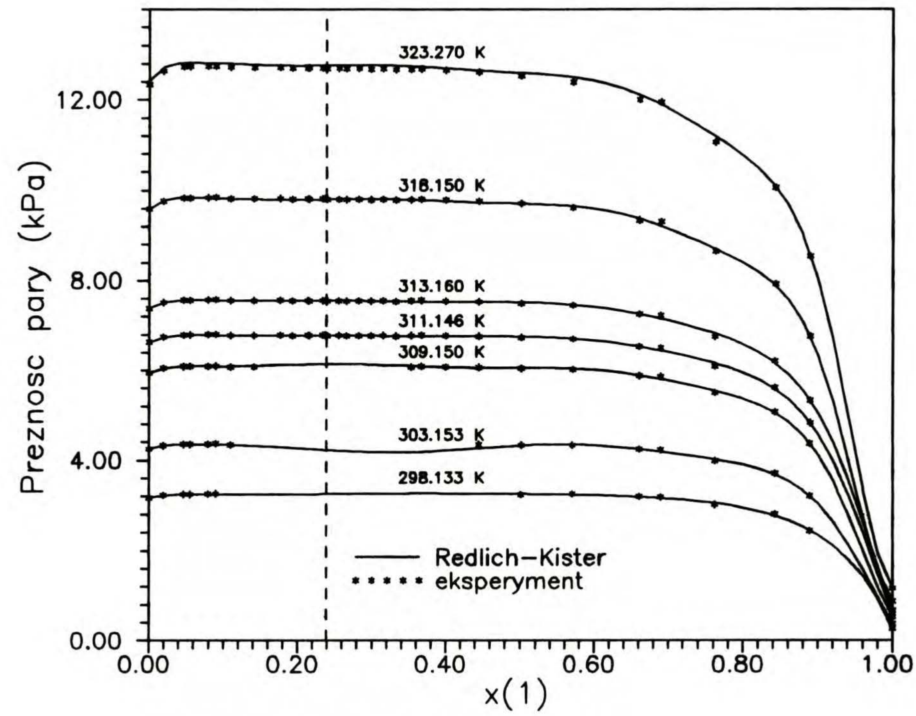
W tablicach VII-1 i VII-2 przedstawione są numeryczne rezultaty korelacji dla wspomnianych 7 izoterm za pomocą równań odpowiednio Redlicha-Kistera i NRTL z dobieralnymi trzema parametrami. Korelację równaniem NRTL graficznie prezentuje rysunek VII-3.

Z izoterm, w których występują dwie fazy ciekłe z korelacji usunięte zostały punkty, które tylko nominalnie reprezentują swoje składy. W rzeczywistości składy te są równe składom współistniejących faz. Punkty w tablicy VI-8 zaznaczone *kursywą* zostały właśnie usunięte z korelacji jako znajdujące się w obszarze dwufazowym.

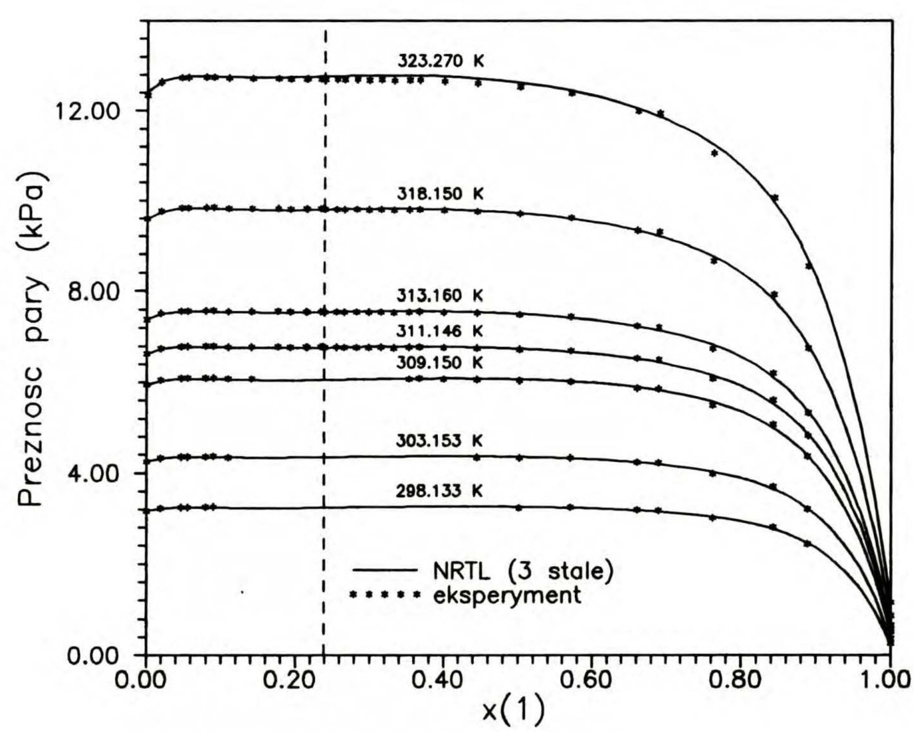
Dla trzech reprezentatywnych korelacji na rysunku VII-4 przedstawione są bezwzględne odchylenia obliczonych ciśnień w kPa. Linią przerywaną zaznaczono estymowany z warunków przygotowania i prowadzenia pomiarów błąd równy 20 Pa. Jak widać, rozrzuty przekraczające znacząco tę wielkość występują dla stężen większych od 0.5 ułamka molowego 3-MOPN. W zakresie tym składy roztworu tworzone są z małych naważek wody, natomiast całkowite ciśnienie nad roztworem zdeterminowane jest właściwie prężnością cząstkową wody. Nawet niewielki błąd ważenia czy też przemrażania w tym przypadku może spowodować przesunięcie w składzie rzeczywistym powodujący pozornie błąd w pomiarze ciśnienia.



http://rcin.org.pl



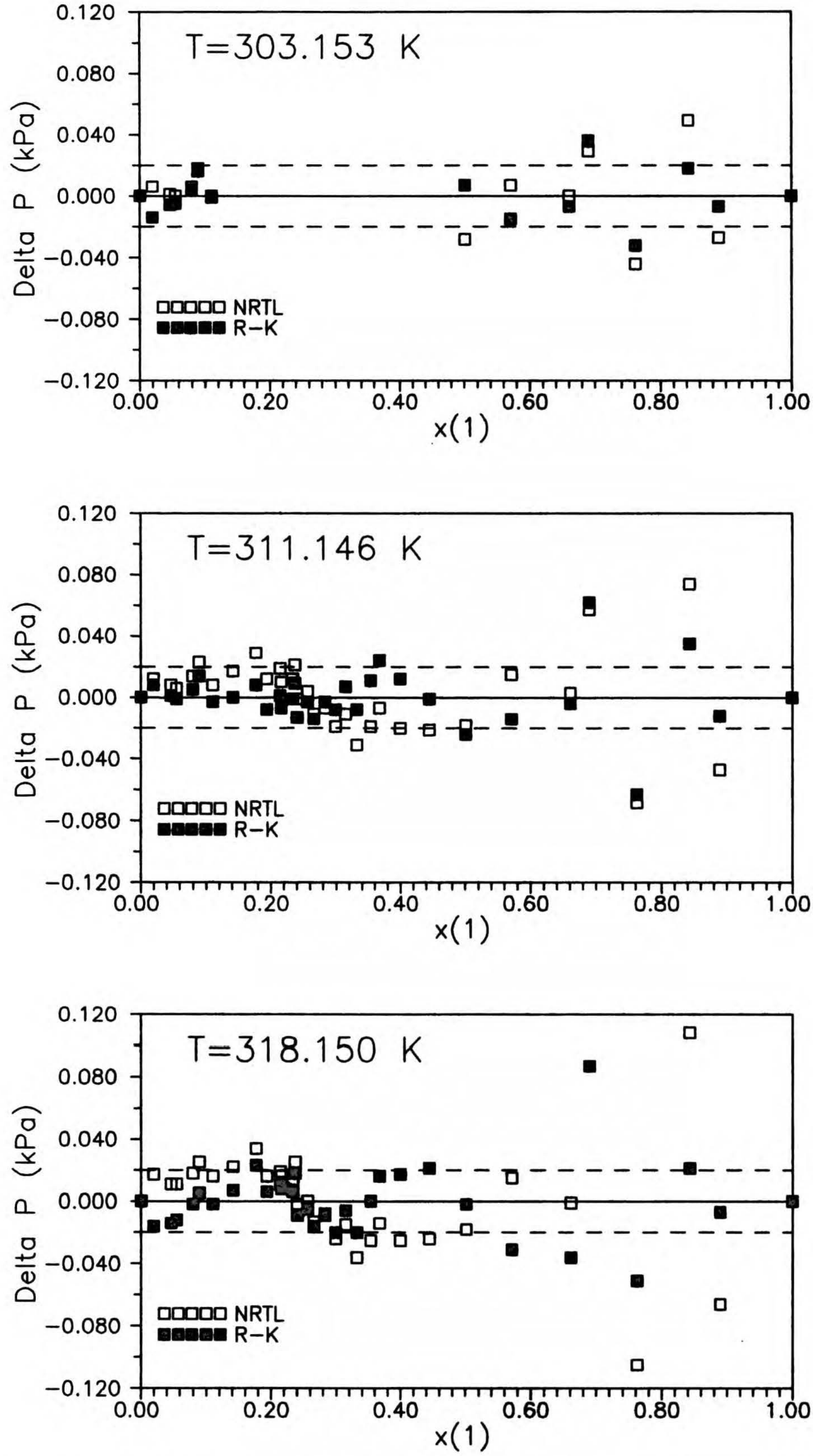

**Rys. VII-2. Wybrane izotermy równowagi ciecz-para. Korelacja równaniem Redlicha-Kistera.**




**Rys. VII-3. Wybrane izotermy równowagi ciecz-para. Korelacja równaniem NRTL.**



http://rcin.org.pl




**Rys. VII-4. Bezwzględne odchylenia ciśnienia obliczonego od zmierzonego dla trzech izoterm.**



http://rcin.org.pl

Ponadto, dla wyższych temperatur występuje pewna systematyczność błędu i to bez względu na równanie korelacyjne, co pośrednio potwierdza powyższe wnioskowanie.

Tablica VII-1.

Wyniki korelacji równowagi ciecz-para układu {3-MOPN(1) + woda(2)} za pomocą równania Redlicha-Kistera dla wybranych izoterm.

Tablica VII-1a.

Temperatura 298.133 K

| R-K | współcz. | $\sigma$ | |
|---|---|---|---|
| A(1) | 2.36161 | 0.00410 | RMSD = 0.021 [kPa] |
| A(2) | 0.22853 | 0.00923 | |
| A(3) | 0.42858 | 0.01713 | $\chi^2$ = 1.17 |
| A(4) | 0.16984 | 0.02433 | |
| A(5) | 0.12251 | 0.02942 | |

| $x_1$ | $y_1^{obl.}$ | Pexp [kPa] | ΔP [kPa] | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $G^E$ [J/mol] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.0000 | 0.0000 | 3.167 | 0.000 | 27.415 | 1.000 | 0.0 |
| 0.0191 | 0.0329 | 3.223 | 0.002 | 20.893 | 1.003 | 150.2 |
| 0.0464 | 0.0563 | 3.240 | -0.006 | 14.827 | 1.014 | 343.5 |
| 0.0551 | 0.0605 | 3.243 | -0.005 | 13.427 | 1.020 | 400.2 |
| 0.0799 | 0.0678 | 3.248 | 0.001 | 10.367 | 1.039 | 550.0 |
| 0.0897 | 0.0694 | 3.258 | 0.012 | 9.445 | 1.048 | 604.6 |
| | | luka mieszalności | | | | |
| 0.5009 | 0.0696 | 3.237 | -0.015 | 1.702 | 1.914 | 1463.2 |
| 0.5710 | 0.0704 | 3.250 | 0.015 | 1.501 | 2.213 | 1419.2 |
| 0.6604 | 0.0721 | 3.190 | 0.000 | 1.310 | 2.752 | 1294.2 |
| 0.6893 | 0.0730 | 3.181 | 0.017 | 1.260 | 2.981 | 1236.8 |
| 0.7618 | 0.0767 | 3.014 | -0.040 | 1.157 | 3.739 | 1054.5 |
| 0.8424 | 0.0864 | 2.814 | 0.037 | 1.073 | 5.083 | 782.7 |
| 0.8886 | 0.0995 | 2.445 | -0.016 | 1.039 | 6.284 | 590.8 |
| 1.0000 | 1.0000 | .264 | 0.000 | 1.000 | 12.358 | 0.0 |



http://rcin.org.pl

Tablica VII-1b.

| Temperatura 303.153 K | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| R-K | współcz. | $\sigma$ | | | | |
| A(1) | 2.29695 | 0.01062 | RMSD = 0.020 [kPa] | | | |
| A(2) | 0.25623 | 0.02053 | | | | |
| A(3) | 0.06273 | 0.07311 | $\chi^2$ = 0.989 | | | |
| A(4) | -0.36378 | 0.10079 | | | | |
| A(5) | 0.37003 | 0.08377 | | | | |
| A(6) | 0.94093 | 0.16925 | | | | |
| $x_1$ | $y_1^{obl.}$ | Pexp [kPa] | ΔP [kPa] | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $G^E$ [J/mol] |
| 0.0000 | 0.0000 | 4.248 | 0.000 | 35.272 | 1.000 | 0.0 |
| 0.0191 | 0.0345 | 4.322 | -0.014 | 21.504 | 1.005 | 159.1 |
| 0.0464 | 0.0490 | 4.349 | -0.006 | 12.631 | 1.022 | 350.0 |
| 0.0551 | 0.0508 | 4.350 | -0.005 | 11.041 | 1.030 | 403.5 |
| 0.0799 | 0.0541 | 4.355 | 0.004 | 8.090 | 1.053 | 540.9 |
| 0.0897 | 0.0550 | 4.365 | 0.016 | 7.333 | 1.063 | 589.9 |
| 0.1102 | 0.0571 | 4.341 | -0.000 | 6.181 | 1.083 | 684.6 |
| luka mieszalności | | | | | | |
| 0.5010 | 0.0701 | 4.332 | 0.007 | 1.662 | 1.897 | 1447.0 |
| 0.5710 | 0.0693 | 4.333 | -0.015 | 1.450 | 2.220 | 1397.2 |
| 0.6605 | 0.0720 | 4.241 | -0.007 | 1.273 | 2.733 | 1262.6 |
| 0.6894 | 0.0735 | 4.228 | 0.036 | 1.229 | 2.943 | 1203.0 |
| 0.7619 | 0.0779 | 3.990 | -0.032 | 1.131 | 3.667 | 1016.4 |
| 0.8425 | 0.0870 | 3.704 | 0.018 | 1.047 | 5.031 | 738.3 |
| 0.8887 | 0.1020 | 3.207 | -0.007 | 1.016 | 6.106 | 542.1 |
| 1.0000 | 1.0000 | .361 | 0.000 | 1.000 | 6.661 | 0.0 |



http://rcin.org.pl

Tablica VII-1c.

Temperatura 309.150 K

| R-K | współcz. | $\sigma$ | |
|---|---|---|---|
| A(1) | 2.24638 | 0.01348 | RMSD = 0.023 [kPa] |
| A(2) | 0.31120 | 0.01757 | |
| A(3) | 0.24255 | 0.03784 | $\chi^2$ = 1.305 |
| A(4) | 0.23297 | 0.06902 | |
| A(5) | 0.72062 | 0.16008 | |
| A(6) | 0.24335 | 0.09006 | |
| A(7) | -0.87400 | 0.22831 | |

| $x_1$ | $y_1^{obl.}$ | Pexp [kPa] | ΔP [kPa] | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $G^E$ [J/mol] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.0000 | 0.0000 | 5.948 | 0.000 | 22.716 | 1.000 | 0.0 |
| 0.0191 | 0.0317 | 6.052 | 0.017 | 19.275 | 1.002 | 149.4 |
| 0.0464 | 0.0581 | 6.091 | 0.003 | 14.655 | 1.011 | 347.2 |
| 0.0551 | 0.0629 | 6.093 | -0.001 | 13.377 | 1.016 | 405.9 |
| 0.0799 | 0.0704 | 6.098 | 0.003 | 10.327 | 1.035 | 561.4 |
| 0.0897 | 0.0716 | 6.105 | 0.012 | 9.352 | 1.045 | 617.9 |
| 0.1102 | 0.0722 | 6.083 | -0.009 | 7.675 | 1.068 | 727.6 |
| 0.1414 | 0.0707 | 6.084 | -0.016 | 5.865 | 1.110 | 873.2 |
| luka mieszalności | | | | | | |
| 0.3534 | 0.0683 | 6.084 | -0.014 | 2.266 | 1.477 | 1391.8 |
| 0.3672 | 0.0686 | 6.096 | 0.007 | 2.188 | 1.507 | 1406.0 |
| 0.3996 | 0.0692 | 6.081 | 0.009 | 2.022 | 1.583 | 1431.8 |
| 0.4447 | 0.0696 | 6.072 | 0.013 | 1.824 | 1.707 | 1449.8 |
| 0.5011 | 0.0696 | 6.049 | -0.010 | 1.619 | 1.900 | 1443.1 |
| 0.5712 | 0.0700 | 6.024 | -0.016 | 1.424 | 2.202 | 1389.2 |
| 0.6606 | 0.0730 | 5.878 | -0.013 | 1.252 | 2.705 | 1250.3 |
| 0.6896 | 0.0747 | 5.858 | 0.052 | 1.209 | 2.910 | 1188.9 |
| 0.7621 | 0.0798 | 5.497 | -0.042 | 1.116 | 3.602 | 998.7 |
| 0.8427 | 0.0897 | 5.073 | 0.021 | 1.034 | 4.915 | 716.7 |
| 0.8889 | 0.1061 | 4.370 | -0.007 | 1.005 | 5.921 | 518.4 |
| 1.0000 | 1.0000 | .520 | 0.000 | 1.000 | 4.702 | 0.0 |



http://rcin.org.pl

Tablica VII-1d.

| Temperatura 311.146 K | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| R-K | współcz. | σ | | | | |
| A(1) | 2.25431 | 0.01002 | RMSD = 0.021 [kPa] | | | |
| A(2) | 0.30055 | 0.01512 | | | | |
| A(3) | 0.29476 | 0.02739 | $\chi^2$ = 1.138 | | | |
| A(4) | 0.07663 | 0.03143 | | | | |
| A(5) | 0.36630 | 0.08314 | | | | |
| A(6) | 0.30800 | 0.07196 | | | | |
| A(7) | -0.37534 | 0.12242 | | | | |

| $x_1$ | $y_1^{obl.}$ | Pexp [kPa] | ΔP [kPa] | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $G^E$ [J/mol] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.0000 | 0.0000 | 6.630 | 0.000 | 25.160 | 1.000 | 0.0 |
| 0.0191 | 0.0326 | 6.747 | 0.008 | 19.430 | 1.002 | 152.9 |
| 0.0464 | 0.0560 | 6.792 | 0.001 | 13.846 | 1.014 | 349.7 |
| 0.0551 | 0.0601 | 6.794 | -0.001 | 12.530 | 1.019 | 407.3 |
| 0.0799 | 0.0670 | 6.799 | 0.005 | 9.635 | 1.039 | 559.1 |
| 0.0897 | 0.0685 | 6.805 | 0.014 | 8.762 | 1.048 | 614.2 |
| 0.1102 | 0.0701 | 6.783 | -0.003 | 7.296 | 1.070 | 721.4 |
| 0.1414 | 0.0707 | 6.783 | 0.000 | 5.733 | 1.107 | 865.0 |
| 0.1769 | 0.0705 | 6.793 | 0.008 | 4.572 | 1.156 | 1003.3 |
| 0.1933 | 0.0704 | 6.778 | -0.008 | 4.178 | 1.179 | 1059.3 |
| 0.2139 | 0.0703 | 6.788 | 0.001 | 3.771 | 1.211 | 1123.2 |
| 0.2159 | 0.0703 | 6.780 | -0.007 | 3.736 | 1.214 | 1129.1 |
| 0.2335 | 0.0703 | 6.786 | -0.001 | 3.455 | 1.242 | 1177.9 |
| 0.2369 | 0.0703 | 6.796 | 0.009 | 3.405 | 1.247 | 1186.8 |
| 0.2399 | 0.0703 | 6.774 | -0.013 | 3.363 | 1.252 | 1194.6 |
| 0.2556 | 0.0704 | 6.783 | -0.003 | 3.159 | 1.278 | 1233.0 |
| 0.2656 | 0.0704 | 6.771 | -0.014 | 3.042 | 1.295 | 1255.7 |
| 0.2824 | 0.0706 | 6.779 | -0.003 | 2.865 | 1.325 | 1291.0 |
| 0.2987 | 0.0707 | 6.771 | -0.008 | 2.712 | 1.355 | 1321.9 |
| 0.3148 | 0.0708 | 6.783 | 0.007 | 2.577 | 1.386 | 1349.3 |
| 0.3322 | 0.0710 | 6.765 | -0.008 | 2.445 | 1.421 | 1375.5 |
| 0.3534 | 0.0711 | 6.780 | 0.011 | 2.301 | 1.467 | 1402.7 |
| 0.3672 | 0.0711 | 6.792 | 0.024 | 2.216 | 1.498 | 1417.7 |
| 0.3996 | 0.0712 | 6.777 | 0.012 | 2.038 | 1.578 | 1444.8 |
| 0.4448 | 0.0712 | 6.765 | -0.001 | 1.831 | 1.707 | 1463.8 |
| 0.5011 | 0.0713 | 6.737 | -0.024 | 1.626 | 1.898 | 1457.5 |
| 0.5712 | 0.0723 | 6.701 | -0.014 | 1.436 | 2.191 | 1405.0 |
| 0.6607 | 0.0756 | 6.531 | -0.004 | 1.265 | 2.685 | 1268.9 |
| 0.6897 | 0.0773 | 6.508 | 0.062 | 1.221 | 2.891 | 1208.4 |
| 0.7622 | 0.0824 | 6.096 | -0.063 | 1.126 | 3.585 | 1019.5 |
| 0.8428 | 0.0932 | 5.614 | 0.035 | 1.045 | 4.856 | 739.4 |
| 0.8890 | 0.1100 | 4.827 | -0.012 | 1.015 | 5.856 | 542.7 |
| 1.0000 | 1.0000 | .585 | 0.000 | 1.000 | 6.391 | 0.0 |



http://rcin.org.pl

Tablica VII-1e.

| Temperatura 313.160 K | | | |
|---|---|---|---|
| R-K | współcz. | $\sigma$ | |
| A(1) | 2.24302 | 0.00714 | RMSD = 0.024 [kPa] |
| A(2) | 0.30459 | 0.01074 | |
| A(3) | 0.29545 | 0.01809 | $\chi^2$ = 1.414 |
| A(4) | 0.07640 | 0.02565 | |
| A(5) | 0.35810 | 0.05559 | |
| A(6) | 0.30627 | 0.05315 | |
| A(7) | -0.36947 | 0.07890 | |

| $x_1$ | $y_1^{obl.}$ | Pexp [kPa] | ΔP [kPa] | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $G^E$ [J/mol] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.0000 | 0.0000 | 7.387 | 0.000 | 24.888 | 1.000 | 0.0 |
| 0.0191 | 0.0326 | 7.517 | 0.008 | 19.232 | 1.002 | 153.3 |
| 0.0464 | 0.0560 | 7.568 | 0.001 | 13.718 | 1.014 | 350.7 |
| 0.0551 | 0.0602 | 7.570 | -0.001 | 12.418 | 1.019 | 408.5 |
| 0.0799 | 0.0672 | 7.575 | 0.005 | 9.557 | 1.039 | 560.8 |
| 0.0897 | 0.0686 | 7.581 | 0.014 | 8.693 | 1.048 | 616.1 |
| 0.1102 | 0.0703 | 7.560 | -0.001 | 7.243 | 1.069 | 723.5 |
| 0.1414 | 0.0710 | 7.558 | 0.001 | 5.695 | 1.107 | 867.5 |
| 0.1769 | 0.0708 | 7.568 | 0.009 | 4.544 | 1.155 | 1006.1 |
| 0.1933 | 0.0707 | 7.552 | -0.008 | 4.153 | 1.179 | 1062.2 |
| 0.2139 | 0.0706 | 7.561 | -0.000 | 3.749 | 1.210 | 1126.3 |
| 0.2159 | 0.0706 | 7.554 | -0.008 | 3.714 | 1.213 | 1132.1 |
| 0.2335 | 0.0706 | 7.559 | -0.002 | 3.435 | 1.241 | 1181.1 |
| 0.2369 | 0.0706 | 7.570 | 0.009 | 3.386 | 1.246 | 1190.0 |
| 0.2399 | 0.0707 | 7.547 | -0.014 | 3.344 | 1.251 | 1197.7 |
| 0.2556 | 0.0707 | 7.555 | -0.005 | 3.141 | 1.277 | 1236.2 |
| 0.2656 | 0.0708 | 7.544 | -0.014 | 3.025 | 1.294 | 1259.0 |
| 0.2824 | 0.0709 | 7.552 | -0.003 | 2.849 | 1.324 | 1294.3 |
| 0.2987 | 0.0710 | 7.544 | -0.008 | 2.697 | 1.354 | 1325.1 |
| 0.3148 | 0.0712 | 7.556 | 0.008 | 2.563 | 1.385 | 1352.5 |
| 0.3322 | 0.0713 | 7.538 | -0.006 | 2.432 | 1.420 | 1378.6 |
| 0.3535 | 0.0715 | 7.552 | 0.012 | 2.289 | 1.466 | 1405.9 |
| 0.3672 | 0.0715 | 7.563 | 0.025 | 2.205 | 1.497 | 1420.7 |
| 0.3996 | 0.0716 | 7.547 | 0.013 | 2.028 | 1.577 | 1447.6 |
| 0.4448 | 0.0717 | 7.532 | -0.001 | 1.822 | 1.705 | 1466.3 |
| 0.5012 | 0.0719 | 7.498 | -0.026 | 1.620 | 1.895 | 1459.6 |
| 0.5713 | 0.0730 | 7.450 | -0.016 | 1.432 | 2.186 | 1406.4 |
| 0.6608 | 0.0765 | 7.252 | -0.005 | 1.262 | 2.675 | 1269.6 |
| 0.6897 | 0.0782 | 7.226 | 0.070 | 1.219 | 2.878 | 1209.0 |
| 0.7623 | 0.0835 | 6.756 | -0.071 | 1.125 | 3.564 | 1019.4 |
| 0.8429 | 0.0948 | 6.209 | 0.039 | 1.045 | 4.814 | 738.8 |
| 0.8891 | 0.1121 | 5.328 | -0.014 | 1.015 | 5.793 | 541.9 |
| 1.0000 | 1.0000 | .658 | 0.000 | 1.000 | 6.295 | 0.0 |



http://rcin.org.pl

Tablica VII-1f.

Temperatura 318.150 K

| R-K | współcz. | σ | |
|---|---|---|---|
| A(1) | 2.15782 | 0.00713 | RMSD = 0.026 [kPa] |
| A(2) | 0.36916 | 0.00952 | |
| A(3) | 0.21760 | 0.01478 | $\chi^2$ = 1.705 |
| A(4) | 0.34191 | 0.02728 | |
| A(5) | 0.42937 | 0.04296 | |
| A(6) | -0.39935 | 0.07045 | |
| A(7) | -0.69756 | 0.06296 | |
| A(8) | 0.96095 | 0.08322 | |

| $x_1$ | $y_1^{obl.}$ | Pexp [kPa] | ΔP [kPa] | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $G^E$ [J/mol] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.0000 | 0.0000 | 9.589 | 0.000 | 29.368 | 1.000 | 0.0 |
| 0.0191 | 0.0344 | 9.761 | -0.016 | 19.842 | 1.004 | 160.4 |
| 0.0464 | 0.0543 | 9.829 | -0.014 | 12.964 | 1.018 | 359.3 |
| 0.0551 | 0.0577 | 9.834 | -0.012 | 11.600 | 1.024 | 416.5 |
| 0.0799 | 0.0638 | 9.839 | -0.002 | 8.844 | 1.044 | 565.9 |
| 0.0897 | 0.0653 | 9.841 | 0.005 | 8.063 | 1.053 | 619.9 |
| 0.1102 | 0.0675 | 9.822 | -0.002 | 6.781 | 1.074 | 725.0 |
| 0.1414 | 0.0693 | 9.816 | 0.007 | 5.415 | 1.109 | 866.2 |
| 0.1769 | 0.0699 | 9.824 | 0.023 | 4.364 | 1.155 | 1002.9 |
| 0.1933 | 0.0700 | 9.807 | 0.006 | 3.995 | 1.178 | 1058.2 |
| 0.2139 | 0.0698 | 9.814 | 0.011 | 3.605 | 1.210 | 1121.2 |
| 0.2159 | 0.0698 | 9.811 | 0.008 | 3.571 | 1.213 | 1126.9 |
| 0.2335 | 0.0697 | 9.813 | 0.006 | 3.297 | 1.241 | 1174.8 |
| 0.2369 | 0.0697 | 9.825 | 0.018 | 3.248 | 1.247 | 1183.5 |
| 0.2399 | 0.0696 | 9.799 | -0.009 | 3.207 | 1.252 | 1191.0 |
| 0.2557 | 0.0695 | 9.806 | -0.005 | 3.005 | 1.279 | 1228.5 |
| 0.2656 | 0.0695 | 9.796 | -0.016 | 2.891 | 1.296 | 1250.2 |
| 0.2824 | 0.0694 | 9.805 | -0.009 | 2.718 | 1.327 | 1283.9 |
| 0.2987 | 0.0694 | 9.793 | -0.020 | 2.570 | 1.358 | 1313.1 |
| 0.3148 | 0.0695 | 9.805 | -0.006 | 2.440 | 1.389 | 1338.7 |
| 0.3322 | 0.0696 | 9.786 | -0.020 | 2.315 | 1.425 | 1362.8 |
| 0.3535 | 0.0699 | 9.797 | -0.000 | 2.181 | 1.470 | 1387.6 |
| 0.3672 | 0.0700 | 9.806 | 0.016 | 2.103 | 1.500 | 1400.8 |
| 0.3997 | 0.0705 | 9.787 | 0.017 | 1.940 | 1.577 | 1424.2 |
| 0.4449 | 0.0710 | 9.762 | 0.021 | 1.751 | 1.700 | 1438.3 |
| 0.5013 | 0.0715 | 9.710 | -0.002 | 1.560 | 1.886 | 1426.3 |
| 0.5714 | 0.0724 | 9.622 | -0.031 | 1.377 | 2.179 | 1366.1 |
| 0.6610 | 0.0759 | 9.340 | -0.036 | 1.214 | 2.665 | 1218.1 |
| 0.6900 | 0.0780 | 9.303 | 0.087 | 1.174 | 2.859 | 1153.7 |
| 0.7625 | 0.0845 | 8.655 | -0.051 | 1.088 | 3.501 | 957.0 |
| 0.8431 | 0.0955 | 7.916 | 0.021 | 1.010 | 4.749 | 668.6 |
| 0.8894 | 0.1142 | 6.758 | -0.007 | .983 | 5.655 | 465.9 |
| 1.0000 | 1.0000 | .875 | 0.000 | 1.000 | 2.304 | 0.0 |



http://rcin.org.pl

Tablica VII-1g.

Temperatura 323.270 K

| R-K | współcz. | σ | |
|---|---|---|---|
| A(1) | 2.13134 | 0.00925 | RMSD = 0.034 [kPa] |
| A(2) | 0.40189 | 0.01084 | |
| A(3) | 0.21898 | 0.01776 | $\chi^2$ = 2.840 |
| A(4) | 0.39536 | 0.03833 | |
| A(5) | 0.41298 | 0.04564 | |
| A(6) | -0.50511 | 0.10087 | |
| A(7) | -0.66521 | 0.07827 | |
| A(8) | 1.17643 | 0.12700 | |

| $x_1$ | $y_1^{obl.}$ | Pexp [kPa] | ΔP [kPa] | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $G^E$ [J/mol] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.0000 | 0.0000 | 12.339 | 0.000 | 35.398 | 1.000 | 0.0 |
| 0.0191 | 0.0391 | 12.641 | -0.012 | 21.914 | 1.004 | 170.2 |
| 0.0464 | 0.0573 | 12.730 | -0.017 | 13.303 | 1.021 | 376.4 |
| 0.0551 | 0.0599 | 12.741 | -0.011 | 11.731 | 1.028 | 434.8 |
| 0.0799 | 0.0646 | 12.746 | -0.002 | 8.719 | 1.050 | 586.1 |
| 0.0897 | 0.0658 | 12.744 | 0.001 | 7.906 | 1.060 | 640.4 |
| 0.1102 | 0.0676 | 12.727 | -0.004 | 6.608 | 1.081 | 745.5 |
| 0.1415 | 0.0693 | 12.716 | 0.004 | 5.267 | 1.117 | 886.6 |
| 0.1769 | 0.0701 | 12.721 | 0.023 | 4.259 | 1.162 | 1021.9 |
| 0.1933 | 0.0702 | 12.702 | 0.007 | 3.903 | 1.186 | 1076.8 |
| 0.2139 | 0.0702 | 12.707 | 0.012 | 3.527 | 1.217 | 1139.2 |
| 0.2159 | 0.0702 | 12.710 | 0.014 | 3.494 | 1.220 | 1144.9 |
| 0.2335 | 0.0701 | 12.705 | 0.007 | 3.228 | 1.248 | 1192.2 |
| 0.2370 | 0.0701 | 12.720 | 0.021 | 3.180 | 1.254 | 1201.1 |
| 0.2400 | 0.0701 | 12.691 | -0.008 | 3.140 | 1.259 | 1208.5 |
| 0.2557 | 0.0700 | 12.695 | -0.007 | 2.944 | 1.286 | 1245.2 |
| 0.2656 | 0.0700 | 12.688 | -0.015 | 2.833 | 1.303 | 1266.6 |
| 0.2825 | 0.0700 | 12.696 | -0.008 | 2.663 | 1.334 | 1299.9 |
| 0.2987 | 0.0700 | 12.680 | -0.023 | 2.519 | 1.365 | 1328.3 |
| 0.3148 | 0.0701 | 12.689 | -0.011 | 2.392 | 1.397 | 1353.1 |
| 0.3323 | 0.0702 | 12.670 | -0.022 | 2.269 | 1.432 | 1376.6 |
| 0.3536 | 0.0705 | 12.676 | -0.003 | 2.138 | 1.477 | 1400.3 |
| 0.3673 | 0.0707 | 12.682 | 0.014 | 2.062 | 1.508 | 1412.9 |
| 0.3998 | 0.0712 | 12.655 | 0.019 | 1.904 | 1.584 | 1434.6 |
| 0.4450 | 0.0719 | 12.614 | 0.027 | 1.722 | 1.706 | 1446.3 |
| 0.5014 | 0.0727 | 12.537 | 0.005 | 1.537 | 1.889 | 1431.4 |
| 0.5716 | 0.0738 | 12.395 | -0.041 | 1.358 | 2.179 | 1367.2 |
| 0.6612 | 0.0777 | 11.995 | -0.053 | 1.200 | 2.658 | 1214.0 |
| 0.6902 | 0.0800 | 11.944 | 0.118 | 1.161 | 2.846 | 1148.1 |
| 0.7628 | 0.0872 | 11.055 | -0.066 | 1.078 | 3.469 | 947.3 |
| 0.8434 | 0.0992 | 10.062 | 0.027 | 1.002 | 4.681 | 655.0 |
| 0.8896 | 0.1193 | 8.542 | -0.008 | .976 | 5.533 | 450.7 |
| 1.0000 | 1.0000 | 1.161 | 0.000 | 1.000 | 1.877 | 0.0 |



http://rcin.org.pl

Tablica VII-2.

Wyniki korelacji równowagi ciecz-para układu {3-MOPN(1) + woda(2)} za pomocą równania NRTL z dobiralnymi trzema stałymi dla wybranych izoterm.

Tablica VII-2a.

Temperatura 298.133 K

| NRTL | bezw.wsp. | $\sigma$ | |
|---|---|---|---|
| C(21) | 2.46912 | 0.02736 | RMSD = 0.020 [kPa] |
| C(12) | 1.66494 | 0.01093 | |
| alfa | 0.4295 | 0.0012 | $\chi^2$ = 1.035 |

| $x_1$ | $y_1^{obl.}$ | Pexp [kPa] | ΔP [kPa] | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $G^E$ [J/mol] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.0000 | 0.0000 | 3.167 | 0.000 | 26.671 | 1.000 | 0.0 |
| 0.0191 | 0.0321 | 3.223 | 0.005 | 20.337 | 1.003 | 148.9 |
| 0.0464 | 0.0552 | 3.240 | -0.001 | 14.517 | 1.014 | 340.5 |
| 0.0551 | 0.0595 | 3.243 | -0.000 | 13.180 | 1.019 | 396.8 |
| 0.0799 | 0.0672 | 3.248 | 0.006 | 10.256 | 1.038 | 545.7 |
| 0.0897 | 0.0689 | 3.258 | 0.017 | 9.372 | 1.047 | 600.2 |
| luka mieszalnosci | | | | | | |
| 0.5009 | 0.0692 | 3.237 | -0.026 | 1.697 | 1.922 | 1464.8 |
| 0.5710 | 0.0701 | 3.250 | 0.007 | 1.498 | 2.220 | 1419.8 |
| 0.6604 | 0.0721 | 3.190 | 0.002 | 1.310 | 2.751 | 1294.3 |
| 0.6893 | 0.0731 | 3.181 | 0.021 | 1.262 | 2.977 | 1237.0 |
| 0.7618 | 0.0770 | 3.014 | -0.033 | 1.159 | 3.728 | 1055.3 |
| 0.8424 | 0.0865 | 2.814 | 0.038 | 1.074 | 5.081 | 784.2 |
| 0.8886 | 0.0993 | 2.445 | -0.022 | 1.039 | 6.299 | 592.3 |
| 1.0000 | 1.0000 | .264 | 0.000 | 1.000 | 12.430 | 0.0 |



http://rcin.org.pl

Tablica VII-2b.

| Temperatura 303.153 K | | | |
|---|---|---|---|
| NRTL | bezw.wsp. | $\sigma$ | |
| C(21) | 2.45989 | 0.01988 | RMSD = 0.025 [kPa] |
| C(12) | 1.62811 | 0.00819 | |
| alfa | 0.4336 | 0.0009 | $\chi^2$ = 1.500 |

| $x_1$ | $y_1^{obl.}$ | Pexp [kPa] | ΔP [kPa] | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $G^E$ [J/mol] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.0000 | 0.0000 | 4.248 | 0.000 | 26.143 | 1.000 | 0.0 |
| 0.0191 | 0.0321 | 4.322 | 0.006 | 19.925 | 1.003 | 150.4 |
| 0.0464 | 0.0552 | 4.349 | 0.001 | 14.221 | 1.014 | 343.8 |
| 0.0551 | 0.0595 | 4.350 | -0.000 | 12.911 | 1.019 | 400.6 |
| 0.0799 | 0.0672 | 4.355 | 0.006 | 10.050 | 1.038 | 550.8 |
| 0.0897 | 0.0690 | 4.365 | 0.018 | 9.185 | 1.046 | 605.6 |
| 0.1102 | 0.0713 | 4.341 | -0.001 | 7.722 | 1.067 | 712.8 |
| | | luka mieszalności | | | | |
| 0.5010 | 0.0703 | 4.332 | -0.028 | 1.681 | 1.912 | 1471.6 |
| 0.5710 | 0.0714 | 4.333 | 0.007 | 1.487 | 2.204 | 1425.4 |
| 0.6605 | 0.0738 | 4.241 | -0.000 | 1.303 | 2.724 | 1298.1 |
| 0.6894 | 0.0750 | 4.228 | 0.029 | 1.255 | 2.944 | 1240.2 |
| 0.7619 | 0.0793 | 3.990 | -0.044 | 1.155 | 3.672 | 1057.1 |
| 0.8425 | 0.0898 | 3.704 | 0.049 | 1.072 | 4.972 | 784.6 |
| 0.8887 | 0.1035 | 3.207 | -0.027 | 1.038 | 6.135 | 592.0 |
| 1.0000 | 1.0000 | .361 | 0.000 | 1.000 | 11.879 | 0.0 |



http://rcin.org.pl

Tablica VII-2c.

| Temperatura 309.150 K | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| NRTL | bezw.wsp. | $\sigma$ | | | | |
| C(21) | 2.37800 | 0.00894 | RMSD = 0.035 [kPa] | | | |
| C(12) | 1.53179 | 0.00548 | | | | |
| alfa | 0.4305 | 0.0007 | $\chi^2$ = 3.051 | | | |
| $x_1$ | $y_1^{obl.}$ | Pexp [kPa] | ΔP [kPa] | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $G^E$ [J/mol] |
| 0.0000 | 0.0000 | 5.948 | 0.000 | 23.850 | 1.000 | 0.0 |
| 0.0191 | 0.0305 | 6.052 | 0.020 | 18.510 | 1.002 | 149.3 |
| 0.0464 | 0.0535 | 6.091 | 0.019 | 13.475 | 1.013 | 342.2 |
| 0.0551 | 0.0580 | 6.093 | 0.019 | 12.297 | 1.018 | 399.0 |
| 0.0799 | 0.0663 | 6.098 | 0.027 | 9.686 | 1.036 | 549.5 |
| 0.0897 | 0.0683 | 6.105 | 0.037 | 8.887 | 1.044 | 604.6 |
| 0.1102 | 0.0711 | 6.083 | 0.023 | 7.520 | 1.064 | 712.5 |
| 0.1414 | 0.0730 | 6.084 | 0.033 | 6.011 | 1.098 | 858.9 |
| luka mieszalności | | | | | | |
| 0.3534 | 0.0711 | 6.084 | -0.006 | 2.357 | 1.471 | 1419.9 |
| 0.3672 | 0.0710 | 6.096 | 0.004 | 2.266 | 1.504 | 1435.5 |
| 0.3996 | 0.0709 | 6.081 | -0.016 | 2.079 | 1.586 | 1463.8 |
| 0.4447 | 0.0709 | 6.072 | -0.024 | 1.869 | 1.715 | 1484.4 |
| 0.5011 | 0.0713 | 6.049 | -0.032 | 1.664 | 1.903 | 1480.8 |
| 0.5712 | 0.0724 | 6.024 | -0.011 | 1.470 | 2.195 | 1432.5 |
| 0.6606 | 0.0750 | 5.878 | -0.031 | 1.290 | 2.708 | 1301.5 |
| 0.6896 | 0.0763 | 5.858 | 0.014 | 1.243 | 2.924 | 1242.0 |
| 0.7621 | 0.0813 | 5.497 | -0.091 | 1.146 | 3.628 | 1055.3 |
| 0.8427 | 0.0934 | 5.073 | 0.064 | 1.067 | 4.854 | 779.8 |
| 0.8889 | 0.1089 | 4.370 | -0.021 | 1.035 | 5.921 | 586.5 |
| 1.0000 | 1.0000 | .520 | 0.000 | 1.000 | 10.894 | 0.0 |



http://rcin.org.pl

Tablica VII-2d.

| Temperature: 311.146 K | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| NRTL | bezw.wsp. | $\sigma$ | | | | |
| C(21) | 2.42638 | 0.00582 | RMSD = 0.027 [kPa] | | | |
| C(12) | 1.57257 | 0.00523 | | | | |
| alfa | 0.4406 | .0006 | $\chi^2$ = 1.869 | | | |
| $x_1$ | $y_1^{obl.}$ | Pexp [kPa] | ΔP [kPa] | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $G^E$ [J/mol] |
| 0.0000 | 0.0000 | 6.630 | 0.000 | 24.850 | 1.000 | 0.0 |
| 0.0191 | 0.0319 | 6.747 | 0.012 | 18.997 | 1.003 | 151.9 |
| 0.0464 | 0.0551 | 6.792 | 0.008 | 13.611 | 1.014 | 347.3 |
| 0.0551 | 0.0594 | 6.794 | 0.006 | 12.372 | 1.019 | 404.6 |
| 0.0799 | 0.0673 | 6.799 | 0.014 | 9.660 | 1.037 | 556.1 |
| 0.0897 | 0.0692 | 6.805 | 0.023 | 8.839 | 1.046 | 611.4 |
| 0.1102 | 0.0717 | 6.783 | 0.008 | 7.447 | 1.066 | 719.5 |
| 0.1414 | 0.0733 | 6.783 | 0.017 | 5.927 | 1.101 | 865.6 |
| 0.1769 | 0.0735 | 6.793 | 0.029 | 4.754 | 1.148 | 1007.9 |
| 0.1933 | 0.0734 | 6.778 | 0.012 | 4.344 | 1.172 | 1065.8 |
| 0.2139 | 0.0731 | 6.788 | 0.019 | 3.913 | 1.204 | 1132.1 |
| 0.2159 | 0.0731 | 6.780 | 0.010 | 3.876 | 1.207 | 1138.1 |
| 0.2335 | 0.0729 | 6.786 | 0.012 | 3.573 | 1.236 | 1188.8 |
| 0.2369 | 0.0728 | 6.796 | 0.021 | 3.520 | 1.241 | 1198.1 |
| 0.2399 | 0.0728 | 6.774 | -0.001 | 3.474 | 1.246 | 1206.1 |
| 0.2556 | 0.0725 | 6.783 | 0.004 | 3.252 | 1.274 | 1245.9 |
| 0.2656 | 0.0724 | 6.771 | -0.011 | 3.125 | 1.292 | 1269.5 |
| 0.2824 | 0.0722 | 6.779 | -0.007 | 2.932 | 1.323 | 1306.0 |
| 0.2987 | 0.0720 | 6.771 | -0.019 | 2.767 | 1.355 | 1337.8 |
| 0.3148 | 0.0719 | 6.783 | -0.011 | 2.622 | 1.388 | 1365.9 |
| 0.3322 | 0.0718 | 6.765 | -0.031 | 2.482 | 1.425 | 1392.7 |
| 0.3534 | 0.0717 | 6.780 | -0.019 | 2.331 | 1.472 | 1420.5 |
| 0.3672 | 0.0717 | 6.792 | -0.007 | 2.243 | 1.504 | 1435.8 |
| 0.3996 | 0.0717 | 6.777 | -0.020 | 2.062 | 1.585 | 1463.5 |
| 0.4448 | 0.0720 | 6.765 | -0.021 | 1.857 | 1.711 | 1483.6 |
| 0.5011 | 0.0728 | 6.737 | -0.018 | 1.658 | 1.894 | 1479.9 |
| 0.5712 | 0.0743 | 6.701 | 0.015 | 1.470 | 2.177 | 1432.2 |
| 0.6607 | 0.0774 | 6.531 | 0.003 | 1.292 | 2.677 | 1302.6 |
| 0.6897 | 0.0788 | 6.508 | 0.057 | 1.246 | 2.889 | 1243.7 |
| 0.7622 | 0.0839 | 6.096 | -0.068 | 1.149 | 3.582 | 1058.6 |
| 0.8428 | 0.0960 | 5.614 | 0.074 | 1.069 | 4.807 | 784.2 |
| 0.8890 | 0.1114 | 4.827 | -0.047 | 1.036 | 5.888 | 590.7 |
| 1.0000 | 1.0000 | .585 | 0.000 | 1.000 | 11.085 | 0.0 |



http://rcin.org.pl

Tablica VII-2e.

| Temperature: 313.160 K | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| NRTL | bezw. wsp. | σ | | | | |
| C(21) | 2.42243 | 0.00524 | RMSD = 0.030 [kPa] | | | |
| C(12) | 1.55633 | 0.00469 | | | | |
| alfa | 0.4422 | 0.0005 | $\chi^2$ = 2.246 | | | |
| $x_1$ | $y_1^{obl.}$ | Pexp [kPa] | ΔP [kPa] | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $G^E$ [J/mol] |
| 0.0000 | 0.0000 | 7.387 | 0.000 | 24.641 | 1.000 | 0.0 |
| 0.0191 | 0.0319 | 7.517 | 0.013 | 18.836 | 1.003 | 152.5 |
| 0.0464 | 0.0552 | 7.568 | 0.009 | 13.497 | 1.014 | 348.5 |
| 0.0551 | 0.0595 | 7.570 | 0.007 | 12.269 | 1.019 | 406.0 |
| 0.0799 | 0.0674 | 7.575 | 0.014 | 9.580 | 1.037 | 557.9 |
| 0.0897 | 0.0693 | 7.581 | 0.024 | 8.767 | 1.046 | 613.4 |
| 0.1102 | 0.0718 | 7.560 | 0.011 | 7.388 | 1.066 | 721.7 |
| 0.1414 | 0.0735 | 7.558 | 0.018 | 5.882 | 1.101 | 868.2 |
| 0.1769 | 0.0738 | 7.568 | 0.031 | 4.720 | 1.148 | 1010.7 |
| 0.1933 | 0.0737 | 7.552 | 0.013 | 4.313 | 1.172 | 1068.7 |
| 0.2139 | 0.0734 | 7.561 | 0.019 | 3.887 | 1.203 | 1135.0 |
| 0.2159 | 0.0734 | 7.554 | 0.011 | 3.850 | 1.207 | 1141.1 |
| 0.2335 | 0.0731 | 7.559 | 0.012 | 3.550 | 1.235 | 1191.9 |
| 0.2369 | 0.0731 | 7.570 | 0.022 | 3.497 | 1.241 | 1201.1 |
| 0.2399 | 0.0731 | 7.547 | -0.001 | 3.452 | 1.246 | 1209.2 |
| 0.2556 | 0.0728 | 7.555 | 0.002 | 3.232 | 1.273 | 1249.0 |
| 0.2656 | 0.0727 | 7.544 | -0.011 | 3.106 | 1.291 | 1272.5 |
| 0.2824 | 0.0725 | 7.552 | -0.008 | 2.915 | 1.323 | 1309.0 |
| 0.2987 | 0.0724 | 7.544 | -0.020 | 2.751 | 1.354 | 1340.8 |
| 0.3148 | 0.0722 | 7.556 | -0.011 | 2.607 | 1.387 | 1368.9 |
| 0.3322 | 0.0721 | 7.538 | -0.032 | 2.468 | 1.424 | 1395.6 |
| 0.3535 | 0.0721 | 7.552 | -0.020 | 2.318 | 1.471 | 1423.5 |
| 0.3672 | 0.0721 | 7.563 | -0.009 | 2.231 | 1.503 | 1438.6 |
| 0.3996 | 0.0722 | 7.547 | -0.021 | 2.052 | 1.583 | 1466.2 |
| 0.4448 | 0.0725 | 7.532 | -0.022 | 1.849 | 1.708 | 1486.0 |
| 0.5012 | 0.0734 | 7.498 | -0.019 | 1.652 | 1.890 | 1481.9 |
| 0.5713 | 0.0750 | 7.450 | 0.015 | 1.465 | 2.172 | 1433.6 |
| 0.6608 | 0.0782 | 7.252 | 0.002 | 1.289 | 2.667 | 1303.2 |
| 0.6897 | 0.0797 | 7.226 | 0.064 | 1.243 | 2.876 | 1244.3 |
| 0.7623 | 0.0851 | 6.756 | -0.077 | 1.147 | 3.561 | 1058.4 |
| 0.8429 | 0.0977 | 6.209 | 0.083 | 1.068 | 4.765 | 783.4 |
| 0.8891 | 0.1136 | 5.328 | -0.052 | 1.036 | 5.825 | 589.8 |
| 1.0000 | 1.0000 | .658 | 0.000 | 1.000 | 10.872 | 0.0 |



http://rcin.org.pl

Tablica VII-2f.

| Temperatura 318.150 K | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| NRTL | bezw.wsp. | $\sigma$ | | | | |
| C(21) | 2.41685 | 0.00408 | RMSD = 0.038 [kPa] | | | |
| C(12) | 1.51684 | 0.00361 | | | | |
| alfa | 0.4463 | 0.0004 | $\chi^2$ = 3.722 | | | |
| $x_1$ | $y_1^{obl.}$ | Pexp [kPa] | ΔP [kPa] | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $G^E$ [J/mol] |
| 0.0000 | 0.0000 | 9.589 | 0.000 | 24.232 | 1.000 | 0.0 |
| 0.0191 | 0.0322 | 9.761 | 0.017 | 18.504 | 1.003 | 154.1 |
| 0.0464 | 0.0556 | 9.829 | 0.011 | 13.247 | 1.014 | 351.8 |
| 0.0551 | 0.0600 | 9.834 | 0.011 | 12.040 | 1.019 | 409.8 |
| 0.0799 | 0.0679 | 9.839 | 0.018 | 9.400 | 1.037 | 562.9 |
| 0.0897 | 0.0698 | 9.841 | 0.025 | 8.602 | 1.046 | 618.8 |
| 0.1102 | 0.0723 | 9.822 | 0.016 | 7.250 | 1.066 | 727.8 |
| 0.1414 | 0.0740 | 9.816 | 0.022 | 5.774 | 1.101 | 875.1 |
| 0.1769 | 0.0744 | 9.824 | 0.034 | 4.637 | 1.148 | 1018.2 |
| 0.1933 | 0.0743 | 9.807 | 0.016 | 4.239 | 1.172 | 1076.3 |
| 0.2139 | 0.0741 | 9.814 | 0.019 | 3.822 | 1.203 | 1142.8 |
| 0.2159 | 0.0741 | 9.811 | 0.016 | 3.786 | 1.206 | 1148.9 |
| 0.2335 | 0.0739 | 9.813 | 0.014 | 3.492 | 1.235 | 1199.7 |
| 0.2369 | 0.0738 | 9.825 | 0.025 | 3.440 | 1.240 | 1209.0 |
| 0.2399 | 0.0738 | 9.799 | -0.002 | 3.396 | 1.245 | 1217.0 |
| 0.2557 | 0.0736 | 9.806 | 0.000 | 3.180 | 1.273 | 1257.1 |
| 0.2656 | 0.0735 | 9.796 | -0.013 | 3.058 | 1.290 | 1280.4 |
| 0.2824 | 0.0734 | 9.805 | -0.008 | 2.871 | 1.321 | 1316.8 |
| 0.2987 | 0.0732 | 9.793 | -0.024 | 2.711 | 1.353 | 1348.5 |
| 0.3148 | 0.0732 | 9.805 | -0.015 | 2.570 | 1.385 | 1376.4 |
| 0.3322 | 0.0731 | 9.786 | -0.036 | 2.434 | 1.422 | 1403.0 |
| 0.3535 | 0.0731 | 9.797 | -0.025 | 2.287 | 1.468 | 1430.7 |
| 0.3672 | 0.0731 | 9.806 | -0.014 | 2.203 | 1.500 | 1445.6 |
| 0.3997 | 0.0733 | 9.787 | -0.025 | 2.027 | 1.579 | 1472.8 |
| 0.4449 | 0.0738 | 9.762 | -0.024 | 1.829 | 1.703 | 1491.9 |
| 0.5013 | 0.0748 | 9.710 | -0.018 | 1.636 | 1.882 | 1486.7 |
| 0.5714 | 0.0767 | 9.622 | 0.015 | 1.453 | 2.158 | 1437.0 |
| 0.6610 | 0.0805 | 9.340 | -0.001 | 1.281 | 2.642 | 1304.6 |
| 0.6900 | 0.0821 | 9.303 | 0.087 | 1.236 | 2.846 | 1244.8 |
| 0.7625 | 0.0882 | 8.655 | -0.105 | 1.143 | 3.508 | 1057.7 |
| 0.8431 | 0.1019 | 7.916 | 0.108 | 1.066 | 4.663 | 781.6 |
| 0.8894 | 0.1191 | 6.758 | -0.066 | 1.034 | 5.673 | 587.2 |
| 1.0000 | 1.0000 | .875 | 0.000 | 1.000 | 10.368 | 0.0 |



http://rcin.org.pl

Tablica VII-2g.

| Temperature: 323.270 K | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| NRTL | bezw. wsp. | $\sigma$ | | | | |
| C(21) | 2.49050 | 0.00334 | RMSD = 0.057 [kPa] | | | |
| C(12) | 1.49419 | 0.00282 | | | | |
| alfa | 0.4508 | 0.0003 | $\chi^2$ = 8.263 | | | |
| $x_1$ | $y_1^{obl.}$ | Pexp [kPa] | ΔP [kPa] | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $G^E$ [J/mol] |
| 0.0000 | 0.0000 | 12.339 | 0.000 | 25.852 | 1.000 | 0.0 |
| 0.0191 | 0.0348 | 12.641 | 0.066 | 19.379 | 1.003 | 159.4 |
| 0.0464 | 0.0588 | 12.730 | 0.043 | 13.601 | 1.015 | 362.9 |
| 0.0551 | 0.0631 | 12.741 | 0.044 | 12.300 | 1.020 | 422.4 |
| 0.0799 | 0.0706 | 12.746 | 0.047 | 9.492 | 1.039 | 578.9 |
| 0.0897 | 0.0723 | 12.744 | 0.050 | 8.654 | 1.048 | 635.8 |
| 0.1102 | 0.0744 | 12.727 | 0.043 | 7.248 | 1.069 | 746.6 |
| 0.1415 | 0.0756 | 12.716 | 0.042 | 5.730 | 1.106 | 896.0 |
| 0.1769 | 0.0756 | 12.721 | 0.046 | 4.582 | 1.153 | 1039.6 |
| 0.1933 | 0.0754 | 12.702 | 0.023 | 4.183 | 1.178 | 1097.9 |
| 0.2139 | 0.0750 | 12.707 | 0.021 | 3.767 | 1.210 | 1164.4 |
| 0.2159 | 0.0750 | 12.710 | 0.023 | 3.731 | 1.213 | 1170.5 |
| 0.2335 | 0.0747 | 12.705 | 0.010 | 3.439 | 1.242 | 1221.2 |
| 0.2370 | 0.0747 | 12.720 | 0.024 | 3.386 | 1.248 | 1230.6 |
| 0.2400 | 0.0746 | 12.691 | -0.006 | 3.342 | 1.253 | 1238.6 |
| 0.2557 | 0.0744 | 12.695 | -0.009 | 3.130 | 1.280 | 1278.2 |
| 0.2656 | 0.0743 | 12.688 | -0.020 | 3.010 | 1.298 | 1301.3 |
| 0.2825 | 0.0742 | 12.696 | -0.018 | 2.825 | 1.329 | 1337.5 |
| 0.2987 | 0.0741 | 12.680 | -0.038 | 2.668 | 1.361 | 1368.5 |
| 0.3148 | 0.0740 | 12.689 | -0.032 | 2.530 | 1.393 | 1396.0 |
| 0.3323 | 0.0740 | 12.670 | -0.052 | 2.396 | 1.430 | 1422.2 |
| 0.3536 | 0.0740 | 12.676 | -0.044 | 2.253 | 1.477 | 1449.0 |
| 0.3673 | 0.0741 | 12.682 | -0.034 | 2.170 | 1.508 | 1463.5 |
| 0.3998 | 0.0744 | 12.655 | -0.044 | 1.999 | 1.587 | 1489.5 |
| 0.4450 | 0.0751 | 12.614 | -0.041 | 1.807 | 1.709 | 1506.8 |
| 0.5014 | 0.0764 | 12.537 | -0.024 | 1.619 | 1.886 | 1499.3 |
| 0.5716 | 0.0787 | 12.395 | 0.019 | 1.441 | 2.157 | 1446.8 |
| 0.6612 | 0.0830 | 11.995 | 0.005 | 1.274 | 2.630 | 1311.2 |
| 0.6902 | 0.0849 | 11.944 | 0.131 | 1.231 | 2.828 | 1250.5 |
| 0.7628 | 0.0916 | 11.055 | -0.130 | 1.139 | 3.473 | 1060.9 |
| 0.8434 | 0.1065 | 10.062 | 0.143 | 1.064 | 4.589 | 782.7 |
| 0.8896 | 0.1249 | 8.542 | -0.102 | 1.033 | 5.558 | 587.7 |
| 1.0000 | 1.0000 | 1.161 | 0.000 | 1.000 | 10.020 | 0.0 |



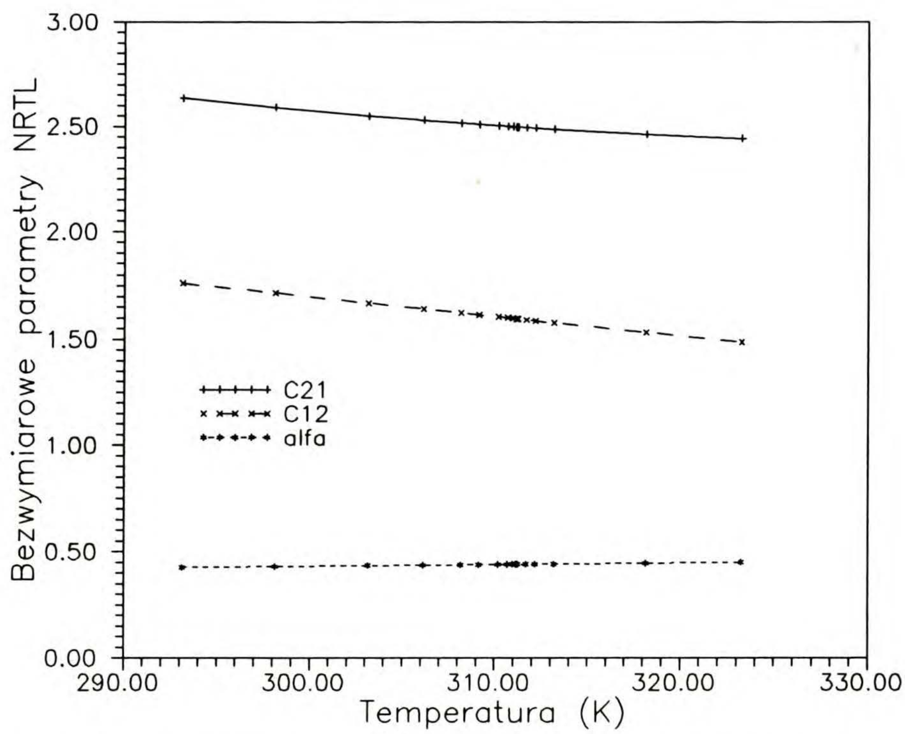
http://rcin.org.pl

Tablica VII-3.

Wartości stałych równania NRTL na podstawie oddzielnych korelacji danych VLE poszczególnych izoterm.

| T/K | α | $\tau_{21}$ | $\tau_{12}$ |
|---|---|---|---|
| 293.150 | 0.4270 | 2.63568 | 1.76228 |
| 298.133 | 0.4295 | 2.46912 | 1.66494 |
| 303.153 | 0.4336 | 2.45989 | 1.62811 |
| 306.144 | 0.4371 | 2.53021 | 1.64203 |
| 308.180 | 0.4387 | 2.51673 | 1.62307 |
| 309.150 | 0.4305 | 2.37800 | 1.53179 |
| 310.176 | 0.4402 | 2.50448 | 1.60460 |
| 310.679 | 0.4407 | 2.50147 | 1.60026 |
| 310.943 | 0.4408 | 2.49971 | 1.59750 |
| 311.122 | 0.4410 | 2.49884 | 1.59561 |
| 311.146 | *0.4406 | 2.42638 | 1.57257 |
| 311.241 | 0.4411 | 2.49817 | 1.59474 |
| 311.678 | 0.4414 | 2.49580 | 1.59089 |
| 312.177 | 0.4418 | 2.49329 | 1.58677 |
| 313.160 | 0.4422 | 2.42243 | 1.55633 |
| 318.150 | 0.4463 | 2.41685 | 1.51684 |
| 323.270 | 0.4508 | 2.49050 | 1.49419 |

Izotemę krytyczną zaznaczono gwiazdką.




Rys. VII-5. Stałe równania NRTL w funkcji temperatury na podstawie korelacji VLE.



http://rcin.org.pl

Uzyskane z korelacji parametry dla wszystkich (16) izoterm układają się liniowo w funkcji temperatury. Przedstawia to rysunek VII-5., a numeryczne warości (bez wariancji) zestawione są w tablicy VII-3.

## VII-4 KORELACJE RÓWNOWAG CIECZ-CIECZ

Do korelacji równowag ciecz-ciecz użyto tylko własnych danych (Łuszczyk, 1988), wygładzonych równaniem V-3. Korelacja polegała na znalezieniu stałych równania NRTL, LEMF i UNIQUAC ze składów równowagowych dla poszczególnych (9) temperatur. Stałe równań korelacyjnych znajdowano z rozwiązania układu równań VII-2, w których obie funkcje zdefiniowane są następująco:

$$F_i = \ln \frac{x'_i}{x''_i} - \ln \frac{\gamma'_i}{\gamma''_i} \qquad i=1,2 \qquad \text{VII-13}$$

gdzie ' i '' oznaczają wielkości w poszczególnych fazach. Taka forma zapisu ma tę zaletę, że w procesie iteracyjnym obliczany jest tylko składnik zawierający współczynniki aktywności. W przypadku równania NRTL konieczne było założenie trzeciego parametru. Przyjęto $\alpha = 0.441$, wartość zbliżoną do uzyskanej dla izotermy krytycznej w korelacjach VLE (zaznaczona gwiazdką w tablicy VII-3), a jednocześnie jeszcze dającą rozwiązanie warunków VII-14. Według pracy Mettelina i Verhoeye (1975) istnieje pewna graniczna wartość, powyżej której nie można uzyskać rozwiązania warunku krytycznego. Wyniki korelacji przedstawia rysunek VII-6 natomiast w tablicy VII-4 przedstawione są wyniki numeryczne w postaci bezwymiarowych stałych dla poszczególnych temperatur oraz sumy absolutnych wartości funkcji VII-13. Podane są również składy współistniejących faz.

Tablica VII-4 zawiera również stałe (oznaczone gwiazdką) obliczone na podstawie składu mieszaniny w punkcie krytycznym oraz warunku stanu krytycznego w układzie ciekłym.

$$\frac{\partial^2 G^M}{\partial x^2} = 0, \qquad \frac{\partial^3 G^M}{\partial x^3} = 0 \qquad \text{VII-14}$$



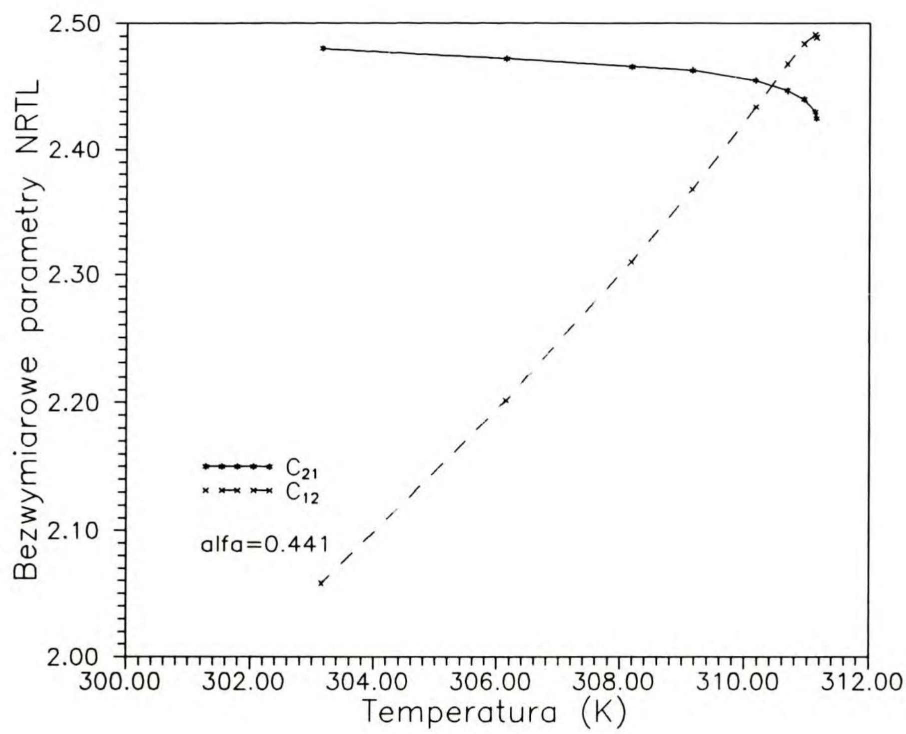
http://rcin.org.pl

W załączniku **C** podane są *explicite* wzory na powyższe pochodne wyprowadzone z obu modeli.

Tablica VII-4.

Wartości bezwymiarowych parametrów NRTL ($\alpha$ = 0.441) wyznaczonych z korelacji równowag ciecz-ciecz.

| T/K | $x_1'$ | $x_1''$ | $\tau_{21}$ | $\tau_{12}$ | $\sum F_i$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 311.143 | *0.2392 | | 2.42524 | 2.48881 | 0.88E-15 |
| 311.122 | 0.2181 | 0.2603 | 2.42966 | 2.49118 | 0.55E-16 |
| 310.943 | 0.1959 | 0.2851 | 2.44013 | 2.48413 | 0.13E-15 |
| 310.679 | 0.1833 | 0.3018 | 2.44742 | 2.46813 | 0.83E-16 |
| 310.176 | 0.1702 | 0.3228 | 2.45491 | 2.43428 | 0.30E-15 |
| 309.150 | 0.1556 | 0.3525 | 2.46254 | 2.36778 | 0.11E-15 |
| 308.180 | 0.1470 | 0.3742 | 2.46648 | 2.31001 | 0.16E-15 |
| 306.144 | 0.1349 | 0.4105 | 2.47209 | 2.20209 | 0.55E-16 |
| 303.153 | 0.1225 | 0.4518 | 2.48047 | 2.05762 | 0.44E-15 |




Rys.VII-6. Zależność temperaturowa stałych NRTL na podstawie izoterm równowagi ciecz-ciecz obliczonych dla stałej wartości parametru $\alpha$ = 0.441.

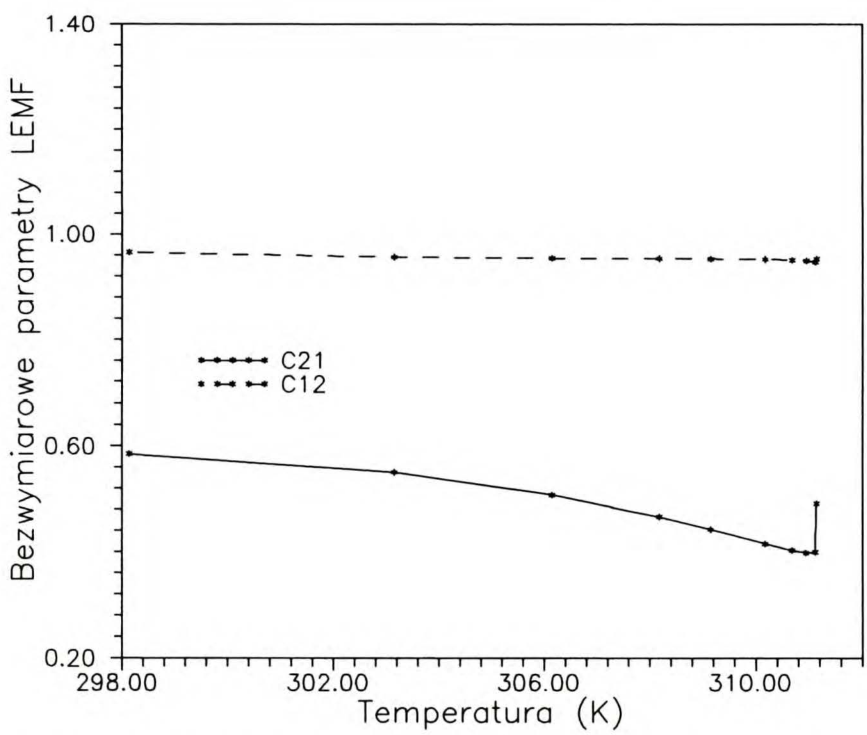


http://rcin.org.pl

Podobne obliczenia przeprowadzono również dla orginalnego ($\alpha$ = -1) modelu LEMF i UNIQUAC, a rezultaty przedstawione są, odpowiednio, w tablicach VII-5 i VII-6 oraz na rysunku VII-7 i VII-8. Również tutaj stałe wyznaczone z warunku VII-14 oznaczone są gwiazdką.

Tablica VII-5.
Parametry równania LEMF ($\alpha$ = -1) uzyskane z korelacji LLE.

| T/K | $\tau_{21}$ | $\tau_{12}$ | $\sum F_i$ |
|---|---|---|---|
| 311.143 | 0.491942 * | 0.952995 | -0.70E-14 |
| 311.122 | 0.399375 | 0.946886 | 0.90E-16 |
| 310.943 | 0.398737 | 0.949333 | 0.28E-16 |
| 310.679 | 0.403290 | 0.950866 | 0.11E-15 |
| 310.176 | 0.415829 | 0.952176 | 0.00 |
| 309.150 | 0.442763 | 0.953104 | 0.22E-15 |
| 308.180 | 0.466450 | 0.953374 | 0.00 |
| 306.144 | 0.507893 | 0.953865 | 0.22E-15 |
| 303.153 | 0.550764 | 0.955862 | 0.22E-15 |
| 298.133 | 0.585127 | 0.964927 | 0.00 |




Rys.VII-7. Zależność temperaturowa stałych LEMF uzyskane z korelacji danych LLE.

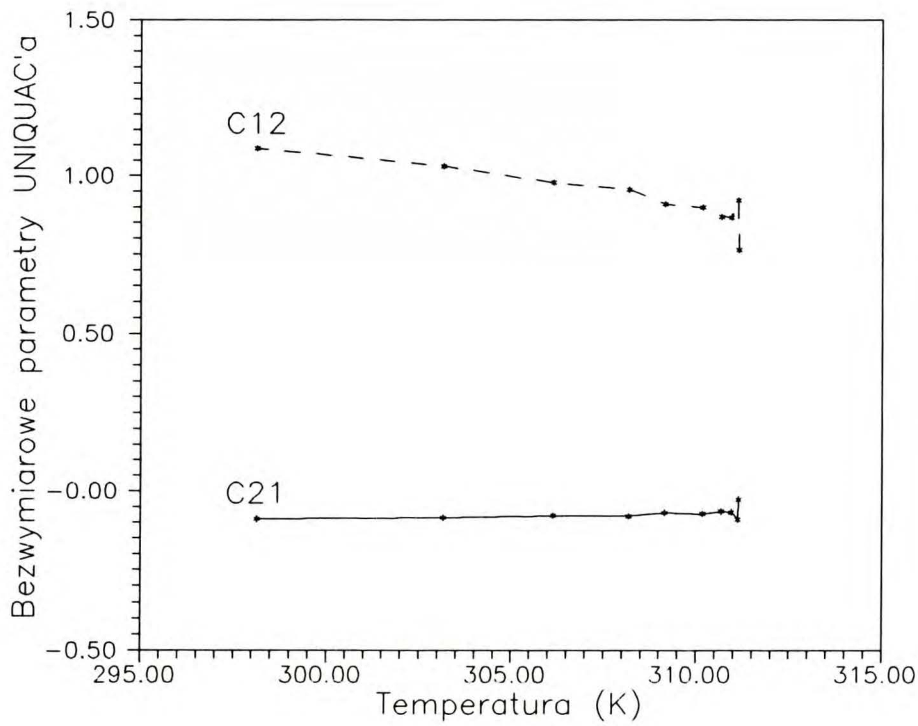


http://rcin.org.pl

Tablica VII-6.

Parametry równania UNIQUAC uzyskane z korelacji danych LLE.

| T/K | $\tau_{21}$ | $\tau_{12}$ | $\sum F_i$ |
|---|---|---|---|
| 311.143 | *-0.270897E-01 | 0.763430 | 0.40E-14 |
| 311.122 | -0.901275E-01 | 0.920260 | 0.39E-15 |
| 310.943 | -0.673363E-01 | 0.866509 | 0.71E-15 |
| 310.679 | -0.647758E-01 | 0.868672 | 0.53E-15 |
| 310.176 | -0.723780E-01 | 0.898278 | 0.42E-15 |
| 309.150 | -0.690049E-01 | 0.909081 | 0.94E-15 |
| 308.180 | -0.800659E-01 | 0.954949 | 0.56E-15 |
| 306.144 | -0.786705E-01 | 0.977011 | 0.22E-15 |
| 303.153 | -0.850637E-01 | 1.03033 | 0.78E-15 |
| 298.133 | -0.892212E-01 | 1.08829 | 0.33E-15 |




Rys.VII-8. Zależność temperaturowa parametrów równania UNIQUAC na podstawie korelacji równowagi ciecz-ciecz.

Ponieważ dysponowano również prężnościami pary nad roztworami dwufazowymi możliwe było wyznaczenie na podstawie tych danych parametru α równania NRTL. Jako trzecią funkcję układu równań VII-9 zastosowano:

$$F_3 = P_{eksp} - P(\mathbf{A}_{NRTL}) \qquad \text{VII-15}$$

gdzie $\mathbf{A}_{NRTL}$ jest zbiorem parametrów NRTL.

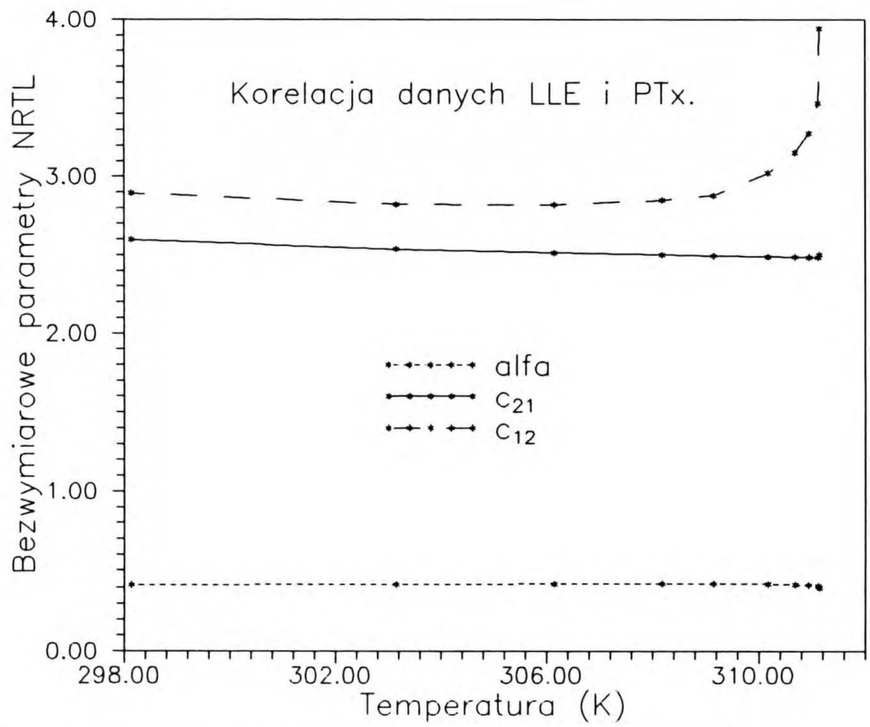


http://rcin.org.pl

Tablica VII-7.

Wartości bezwymiarowych paramerów NRTL wyznaczonych z korelacji równowag ciecz-ciecz i prężności pary nad roztworem dwufazowym (korelacja LLE+VP1).

| T/K | P/[kPa] | $x'_1$ | α | $\tau_{21}$ | $\tau_{12}$ | $\sum F_i$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 311.143 | *6.780 | 0.2392 | 0.3979 | 2.50283 | 3.93739 | -0.76E-09 |
| 311.122 | 6.765 | 0.2181 | 0.4095 | 2.48417 | 3.52049 | 0.85E-11 |
| 310.943 | 6.700 | 0.1959 | 0.4217 | 2.49950 | 3.19839 | 0.67E-07 |
| 310.679 | 6.605 | 0.1833 | 0.4223 | 2.49653 | 3.13529 | 0.46E-12 |
| 310.176 | 6.427 | 0.1702 | 0.4217 | 2.48935 | 3.05992 | 0.21E-09 |
| 309.150 | 6.076 | 0.1556 | 0.4302 | 2.50400 | 2.76841 | 0.72E-08 |
| 308.180 | 5.761 | 0.1470 | 0.4288 | 2.50699 | 2.73300 | 0.61E-07 |
| 306.144 | 5.144 | 0.1349 | 0.4258 | 2.51037 | 2.66511 | 0.75E-08 |
| 303.153 | 4.341 | 0.1225 | 0.4236 | 2.54227 | 2.75001 | 0.17E-08 |
| 298.133 | 3.238 | 0.1046 | 0.4067 | 2.58357 | 3.22234 | 0.18E-10 |




Rys.VII-9. Zależność temperaturowa stałych równania NTRL uzyskana ze wspólnej korelacji danych LLE i prężności pary nad luką mieszalności (VP1).

Rysunek VII-9 i VII-10 przedstawia zależność temperaturową uzyskanych parametrów, natomiast tablica VII-7 i VII-8 ich wartości numeryczne oraz, podobnie jak w tablicy VII-4, sumę absolutnych wartości minimalizowanych funkcji. Podane są również użyte do korelacji składy faz oraz



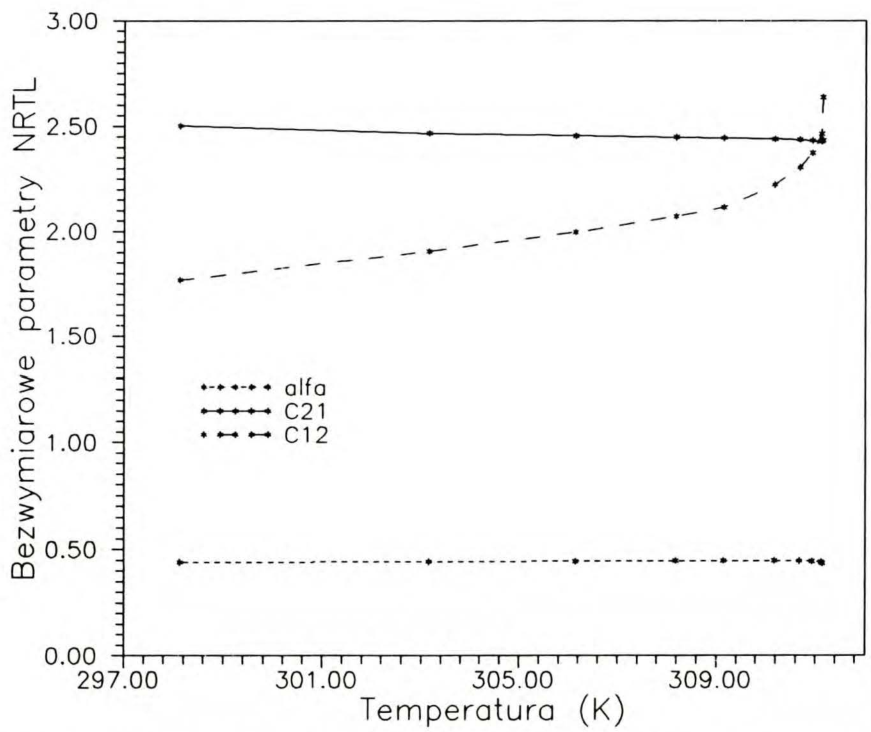
http://rcin.org.pl

odpowiadające im ciśnienia. Są to wartości średnie z pomiarów w obszarze dwufazowym.

Tablica VII-8.

Wartości bezwymiarowych parametrów NRTL uzyskanych z korelacji równowagi ciecz-ciecz i prężności pary nad roztworem dwufazowym (korelacja LLE+VP2).

| T/K | P[kPa] | $x'_1$ | $\alpha$ | $\tau_{21}$ | $\tau_{12}$ | $\sum F_i$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 311.143 | *6.780 | 0.2392 | 0.43646 | 2.43458 | 2.63707 | 0.53E-14 |
| 311.122 | 6.765 | 0.2603 | 0.44183 | 2.42789 | 2.46381 | 0.95E-15 |
| 310.943 | 6.700 | 0.2851 | 0.44428 | 2.43285 | 2.37370 | 0.10E-14 |
| 310.679 | 6.605 | 0.3018 | 0.44576 | 2.43649 | 2.30500 | 0.19E-15 |
| 310.176 | 6.427 | 0.3228 | 0.44698 | 2.44040 | 2.22334 | 0.56E-16 |
| 309.150 | 6.076 | 0.3525 | 0.44769 | 2.44438 | 2.11582 | 0.94E-15 |
| 308.180 | 5.761 | 0.3742 | 0.44695 | 2.44874 | 2.07281 | 0.11E-15 |
| 306.144 | 5.144 | 0.4105 | 0.44542 | 2.45556 | 1.99762 | 0.89E-15 |
| 303.153 | 4.341 | 0.4518 | 0.44333 | 2.46683 | 1.90695 | 0.10E-14 |
| 298.133 | 3.238 | 0.5034 | 0.43995 | 2.50227 | 1.76845 | 0.00 |




Rys.VII-10. Rezultaty korelacji LLE+VP2 dla drugiej gałęzi krzywej współistnienia za pomocą równania NRTL.

Rezultaty z tablicy VII-7 uzyskane zostały z wykorzystaniem składów równowagowych lewej (VP1) gałęzi krzywej współistnienia (3 kolumna). Po-

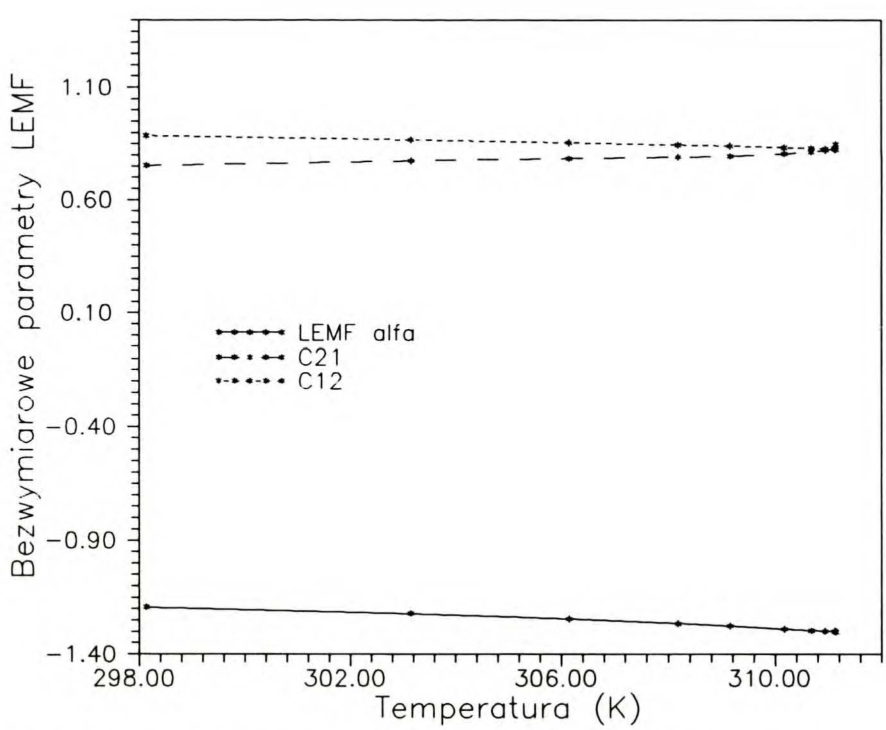


http://rcin.org.pl

dobne korelacje zostały przeprowadzone dla prawej (VP2) gałęzi krzywej używając tych samych ciśnień całkowitych. Rezultaty zawarte są w tablicy VII-8 i na rysunku VII-10.

Tablica VII-9.
Parametry równania LEMF uzyskane korelacji LLE i VP1.

| T/K | $\alpha$ | $\tau_{21}$ | $\tau_{12}$ | $\sum F_i$ |
|---|---|---|---|---|
| 311.143 | -1.3011 | 0.849105 | 0.826579 | 0.89E-15 |
| 311.122 | -1.2983 | 0.832230 | 0.827947 | 0.97E-15 |
| 310.943 | -1.2982 | 0.822390 | 0.829727 | 0.14E-15 |
| 310.679 | -1.2958 | 0.814991 | 0.831855 | 0.83E-16 |
| 310.176 | -1.2894 | 0.806399 | 0.835494 | 0.89E-15 |
| 309.150 | -1.2753 | 0.795124 | 0.842079 | 0.10E-14 |
| 308.180 | -1.2643 | 0.791503 | 0.847049 | 0.11E-15 |
| 306.144 | -1.2438 | 0.784580 | 0.856249 | 0.28E-15 |
| 303.153 | -1.2198 | 0.774362 | 0.867950 | 0.22E-15 |
| 298.133 | -1.1921 | 0.752558 | 0.886420 | 0.56E-15 |




Rys.VII-11. Zależność temperaturowa stałych LEMF uzyskana z korelacji LLE+VP1.



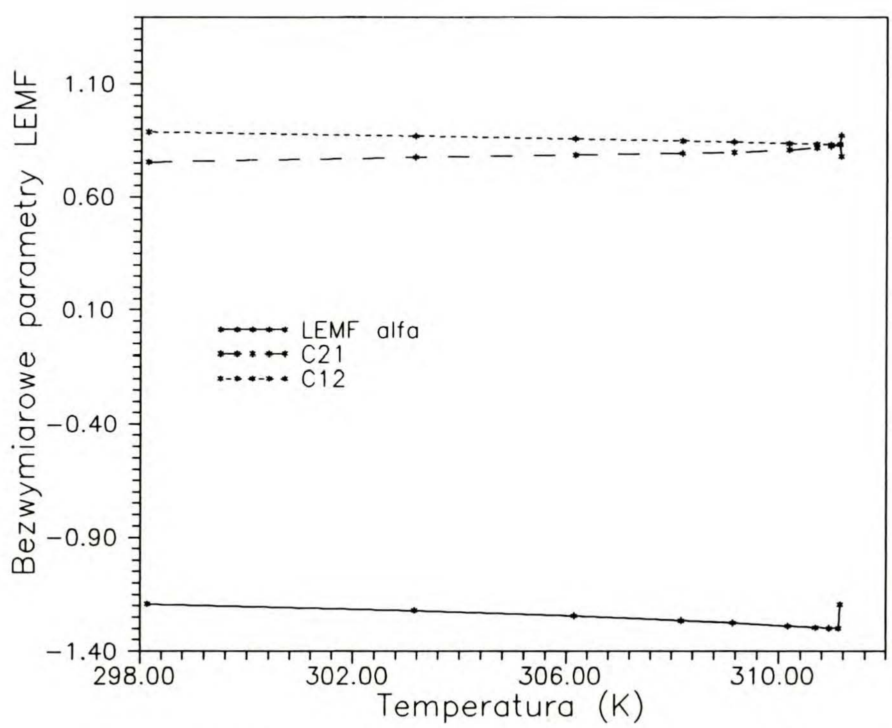
http://rcin.org.pl

Podobnie jak dla modelu NRTL, wspólne korelacje LLE+VP1 i LLE+VP2 przeprowadzono dla modelu LEMF. Należy przypomnieć o umownym znaczeniu nazwy LEMF, która oznacza dobieranie ujemnej wartości parametru α.

Tablica VII-10.

Parametry równania LEMF uzyskane z korelacji LLE+VP2

| T/K | α | $\tau_{21}$ | $\tau_{12}$ | $\sum F_i$ |
|---|---|---|---|---|
| 311.143 | -1.1944 | 0.779073 | 0.870382 | 0.63E-14 |
| 311.122 | -1.2983 | 0.832230 | 0.827947 | 0.99E-15 |
| 310.943 | -1.2982 | 0.822390 | 0.829727 | 0.14E-15 |
| 310.679 | -1.2958 | 0.814991 | 0.831855 | 0.97E-15 |
| 310.176 | -1.2894 | 0.806399 | 0.835494 | 0.56E-16 |
| 309.150 | -1.2753 | 0.795124 | 0.842079 | 0.11E-15 |
| 308.180 | -1.2643 | 0.791503 | 0.847049 | 0.94E-15 |
| 306.144 | -1.2438 | 0.784580 | 0.856249 | 0.89E-15 |
| 303.153 | -1.2198 | 0.774362 | 0.867950 | 0.10E-14 |
| 298.133 | -1.1921 | 0.752558 | 0.886420 | 0.44E-15 |




Rys. VII-12. Zależność temperaturowa stałych LEMF uzyskana z korelacji LLE+VP2.



http://rcin.org.pl

# VIII DYSKUSJA I WNIOSKI

Przed omówieniem wyników korelacji, w celu uzyskania pełniejszego obrazu badanego układu, omówione zostaną właściwości fizykochemiczne czystego 3-metoksypropionitrylu i jego zachowanie się w układach dwuskładnikowych. W dalszej części rozdziału omówione są, poza wnioskami wynikającymi z korelacji, inne aspekty wyników tej pracy. Wobec bogatego materiału doświadczalnego dostępnego w tej pracy możliwe jest przedyskutowanie zagadnienia zależności ciśnienia od składu w otoczeniu punktu krytycznego, czy też wpływu poprawki do nadmiarowej entalpii Gibbsa związanej z występowaniem objętości nadmiarowej.

## VII.1. 3-METOKSYPROPIONITRYL

3-metoksypropionitryl (3-MOPN, $C_4H_7NO$, CAS index: [110-67-8]) jest rozpuszczalnikiem dwufunkcyjnym, zawierającym grupę eterową i nitrylową, należący do tzw. rozpuszczalników aprotycznych takich jak np. N-metylopirolidon (NMP) czy dwumetyloformamid (DMF). Jego struktura chemiczna jest następująca:

```
CH3         CH2         CN
    \     /     \     /
       O          CH2
```

Lowe i Kewley (1976) na podstawie widm MMR stwierdzili, że 3-MOPN jako ciecz w przeważającej ilości występuje w postaci izomeru *trans*-. Posiada duży moment dipolowy (3.47 D) wynikający z obecności grupy nitrylowej. Temperatura wrzenia (ok. 438 K) wskazuje na znaczne oddziaływania międzycząsteczkowe. Obecność grupy nitrylowej prawdopodobnie powoduje tworzenie w fazie ciekłej dimerów powstałych przez antyrównoległe ułożenie się grup, analogicznie do stwierdzonych w innych nitrylach. Związek ten dobrze rozpuszcza się w alkoholach, acetonie, niskocząsteczkowych nitrylach, jak również w węglowodorach aromatycznych (Antosik, 1991). W nas-



http://rcin.org.pl

yconych węglowodorach łańcuchowych i cyklicznych (Antosik i wsp., 1990b) jak również w węglowodorach posiadających elektrony $\pi$ wykazuje ograniczoną rozpuszczalność z tym, że obecność wiązań podwójnych znacznie obniża temperaturę krytyczną mieszalności (Łuszczyk i Stryjek, 1984a). Z tego względu jest potencjalnym rozpuszczal-nikiem w destylacji ekstrakcyjnej. (Davis i Makin, 1969; Łuszczyk i Stryjek, 1978; Stryjek i Łuszczyk, 1978a).

## VII-2 KORELACJE VLE I LLE

Głównym celem pomiaru równowagi ciecz-para, a następnie jej korelacji, szczególnie, gdy uzyskujemy w czasie pomiarów niepełne dane równowagowe PTx, jest:

- obliczenie pełnej równowagi dla eksperymentalnego ciśnienia czy temperatury;
- na podstawie uzyskanych wyników przewidzenie zachowania się układu w innych warunkach PTx.

Pierwsza część zadania jest stosunkowo prosta; polega na doborze odpowiedniego równania korelacyjnego, takiego aby pozwoliło odtworzyć zmierzone wielkości z zadaną dokładnością (błędem). Wtedy, gdy zmierzone wielkości nie są odtwarzane należycie, konieczne jest poszukanie innego, bardziej adekwatnego równania.

Rozwiązanie drugiego zagadnienia jest o wiele trudniejsze. Wymaga zastosowania równania opartego na pewnych, choćby półempirycznych, podstawach teorii stanu ciekłego. Jego parametry powinny posiadać określoną przynajmniej zależność od temperatury. W literaturze występuje wiele równań spełniających bardziej lub mniej taki warunek lecz chyba najpopularniejsze są, omawiane w rozdziale VII, rówania NRTL i UNIQUAC (Lafyatis i wsp., 1989).

Najczęściej problem korelacji ciecz-ciecz i ciecz-para rozpatrywane były rozdzielnie. Próby wspólnego ich traktowania pojawiły się wraz z równaniem NRTL, a praktycznym przykładem jest program NRTLB z książki Renona i wsp. (1971). Niestety, brak było danych LLE i VLE pokrywających ten sam zakres temperatur w całym zakresie stężeń. Z konieczności więc



http://rcin.org.pl

można było badać własności równania NRTL i jego zdolność korelacyjną na ograniczonych zbiorach danych, takich jak częściowe dane VLE, graniczne współczynniki aktywności czy entalpie mieszania.

W latach 80-tych Łuszczyk i Stryjek (1981) próbowali uzyskać konsystentny opis równowagi VLE i LLE dla układów węglowodory {$C_5$(1) + 3-MOPN(2)}. Na podstawie badań literaturowych oraz własnych można powiedzieć, że równania wyrażające nadmiarową energię Gibbsa oparte na koncepcji stężeń lokalnych mogą być z powodzeniem stosowane do jednoczesnego opisu równowag ciecz-ciecz oraz ciecz-para tylko dla warunków dalekich od stanu krytycznego. W pobliżu tego punktu korelacja prowadzona oddzielnie dla każdego typu równowagi, czy też jednocześnie, prowadzi do wyników niezadowalających. Obliczone prężności pary wykazują przegięcia i minima, natomiast obliczona temperatura krytyczna czy składy współistniejących faz są niezgodne z obserwowanymi doświadczalnie.

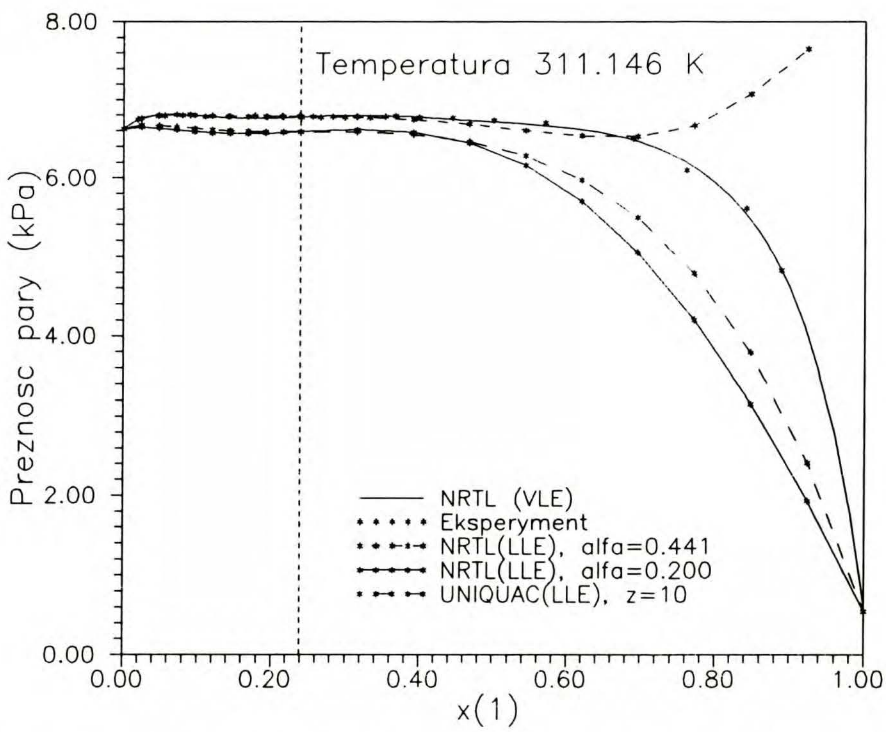
Zbadanie diagramów fazowych uzyskanych z równań korelacyjnych przeprowadzone zostało z konieczności dla niewielkiej liczby układów dwuskładnikowych. Dane VLE i LLE uzyskane we wspólnym przedziale temperatur są niezwykle rzadkie, a takich, które uwzględniają jednocześnie punkt krytyczny mieszalności, praktycznie brak. Dysponowano danymi obejmującymi równowagi ciecz-ciecz (Łuszczyk i Stryjek, 1984a) i odpowiadające im ciecz-para (Stryjek i wsp., 1978c) dla układów dwuskładnikowych serii węglowodorów $C_5$ + 3-MOPN. Zbadane zostały luki mieszalności pentanu, izopentanu, 1-pentenu, cis- i trans- 2-pentenu, 2-metylo- i 3-metylobutenu-1 z 3-MOPN. Dysponowano danymi o równowadze ciecz-para dla tych układów w trzech temperaturach: 293, 313 i 333 K. Mimo tego, że dane VLE nie są kompletne, tzn. nie pokrywają całego zakresu stężeń i nie są w bezpośrednim sąsiedztwie punktu krytycznego mieszalności, wykazały pewne prawidłowości w korelacjach przy użyciu wyrażeń na $G^E$ w ich oryginalnych formach.

Skorelowano luki mieszalności równaniem NRTL z liniową temperaturową zależnością stałych. Z uzyskanych parametrów obliczono prężności par, które porównano z prężnościami doświadczalnymi. Okazało się, że im izoterma bliższa temperaturze krytycznej, tym gorsze odwzorowanie ciśnienia eksperymentalnego. Szczególnie jest to dobrze widoczne na przykładzie



http://rcin.org.pl

izopentanu z 3-MOPN ($T_c$ ok. 370 K). Izoterma 293 K wykazywała odchylenia rzędu 3 %, a dla 333 K już 15 %. Dla układów z olefinami, których temperatury krytyczne leżą w rejonie 293-318 K odchylenia ciśnienia całkowitego dochodzą do 60 % dla izoterm w 313 K. Jeśli odchylenia odłoży się w funkcji temperatury zredukowanej względem UCST badanych układów, to okazuje się, że leżą na wspólnej krzywej. Świadczy o jednakowym zachowaniu się obliczonych odchyleń, bez względu na układ. Dla wszystkich korelacji używano liniowej zależności parametrów od temperatury. Gdy z danych o rozpuszczalności wyinterpolowano numerycznie programem, opartym na równ. V-3, składy równowagowe, na podstawie których również można obliczyć parametry równania NRTL, to odłożone w funkcji temperatury dawały zależności raczej wykładnicze niż liniowe. W literaturze spotyka się próby zastosowania innych zależności temperaturowych aby poprawić opis krzywej współistnienia, lecz wpływ takiej zmiany na obliczone prężności par lub jednoczesna korelacja LLE i VLE nie były badane.




Rys.VIII-1. Porównanie rezultatów korelacji LLE za pomocą różnych modeli z danymi eksperymentalnymi dla izotermy krytycznej.

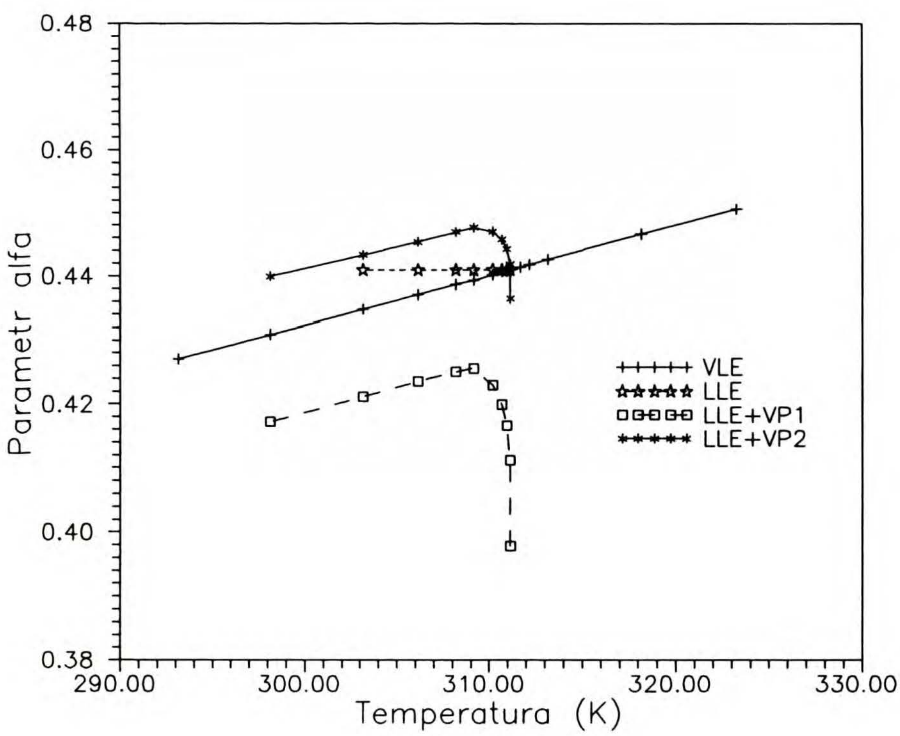
Celem niniejszej pracy było uzyskanie w miarę konsystentnego opisu układu wykazującego niemieszalność. Przeprowadzone obliczenia wykazały,



http://rcin.org.pl

że zarówno równanie NRTL ze stałą $\alpha < 0.441$, jak i UNIQUAC nie są w stanie odtworzyć ciśnienia nad roztworem dwufazowym i w pobliżu UCST z błędem eksperymentalnym. Ilustruje to rysunek VIII-1, na którym przedstawiono porównanie ciśnienia eksperymentalnego z obliczonym wymienionymi równaniami. Parametry energetyczne uzyskane zostały z warunku stanu krytycznego (wzory VII-14). O ile w przypadku równania NRTL istnieje możliwość doboru trzeciego parametru tak, aby obliczone ciśnienie było zgodne z doświadczalnym, to w przypadku równania UNIQUAC, jako modelu dwuparametrowego, takiej możliwości nie ma. Można próbować zmieniać liczbę koordynacyjną z, lecz jej wpływ na wielkość ciśnienia jest minimalny. Z tego względu model ten nie był szerzej stosowany w tej pracy. Podobnie zachowuje się oryginalne równanie LEMF ($\alpha = -1$), nie przedstawione na rysunku.

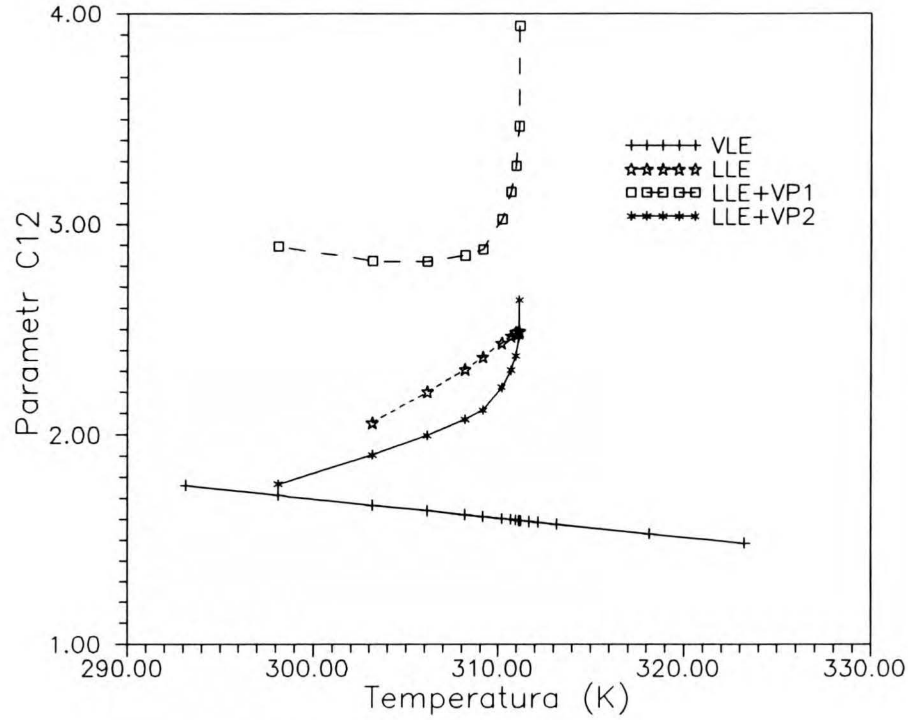
W niniejszej pracy przeprowadzono cztery korelacje równaniem NRTL używając różne zestawy danych w tym samym zakresie temperatur. Uzyskane stałe tego równania zestawione są na wspólnych wykresach dla poszczególnych parametrów na rys.VIII-2 do VIII-4.



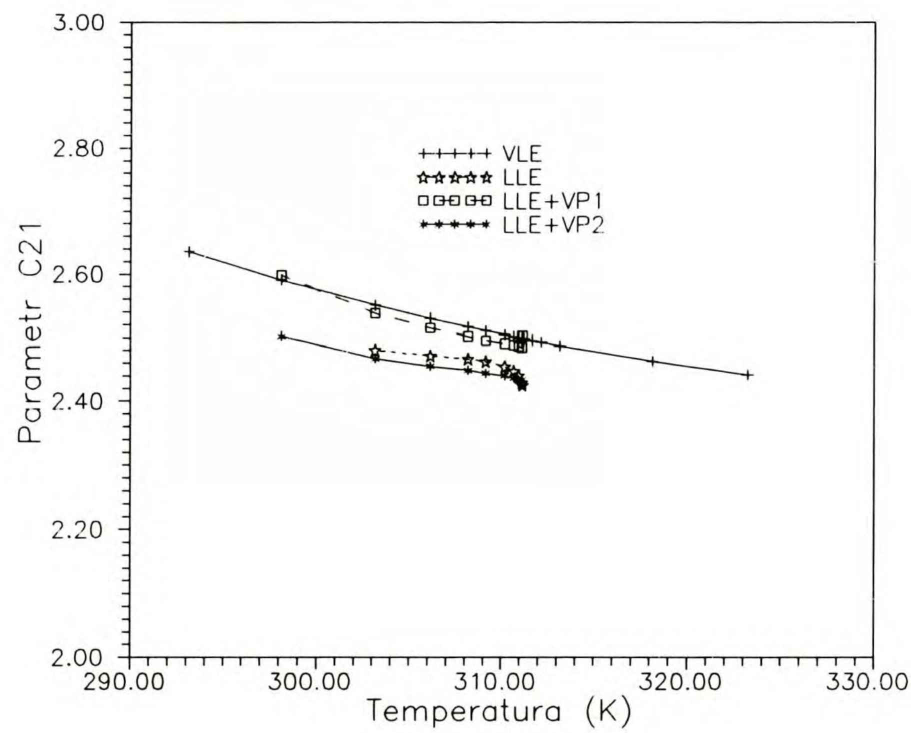

Rys.VIII-2. Zestawienie uzyskanych stałych $\alpha$ równania NRTL z różnych wariantów korelacji.



http://rcin.org.pl




Rys.VIII-3. Zestawienie uzyskanych stałych C12 równania NRTL z różnych wariantów korelacji.




Rys.VIII-4. Zestawienie uzyskanych stałych C21 równania NRTL z różnych wariantów korelacji.



http://rcin.org.pl

Na przedstawionych rysunkach widać wzajemną konsystencję uzyskanych stałych. Przebieg parametru $C_{12}$ uzyskanego z korelacji VLE jest co prawda różny niż uzyskanego z korelacji LLE, ale wynika to z zakrzywienia i asymetrii krzywej binodalnej w pobliżu punktu krytycznego. Należy podkreślić, że podczas korelacji równowag ciecz-para do równania korelacyjnego nie jest "przenoszona" informacja o tym czy roztwór jest jedno- czy dwu fazowy. Jak powiedziano, ciśnienie ma charakter pola w sensie terminologii Griffiths'a i nie wykazuje żadnych anomalii w otoczeniu punktu krytycznego mieszalności. Przeciwnie jest w przypadku korelacji LLE, gdzie ta informacja przekazywana jest w składach współistniejących faz.

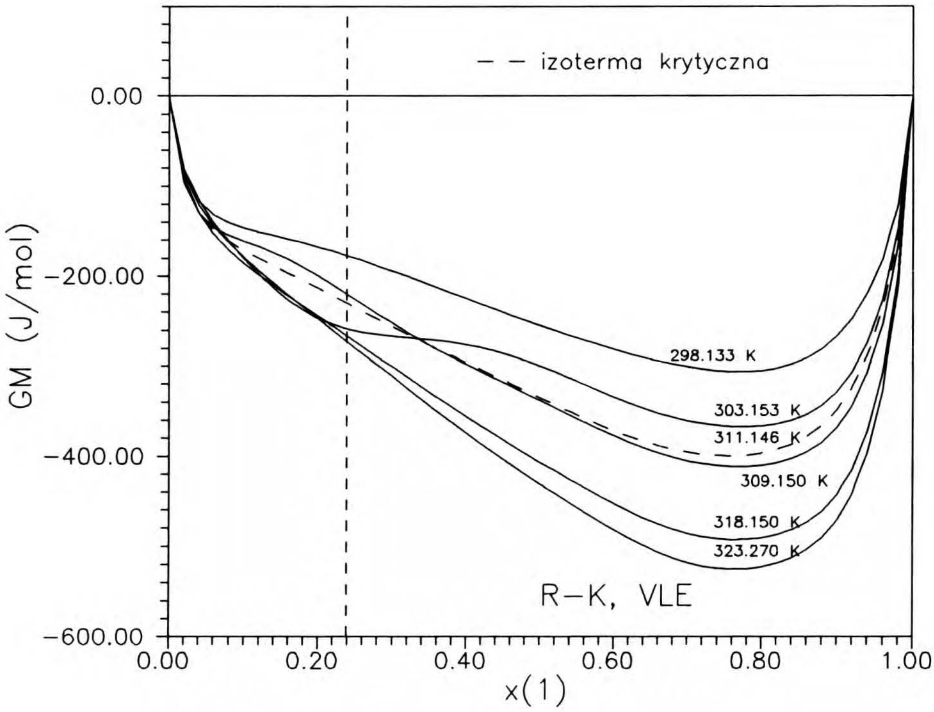
Z punktu widzenia korelacji równowag ciecz-ciecz entalpia swobodna mieszania $G^M$ jest funkcją dostarczającą najwięcej informacji. Obraz jej przebiegu w funkcji stężenia pozwala ocenić zastosowany do korelacji model. Chociaż przy określaniu parametrów modelu na podstawie danych PTx ciśnienie całkowite stosujemy właściwie jako kryterium ich doboru (poprzez odpowiednie wyrażenia termodynamiczne), to o przydatności konkretnego modelu można sądzić dopiero po dogłębnej analizie innych wielkości termodynamicznych, które mogą być na jego podstawie obliczone (np. $G^M$). Termodynamika precyzyjnie określa jakie sytuacje są dozwolone, a jakie nie i jakiekolwiek odstępstwa od tych prawideł mogą zdyskwalifikować model, lub co najmniej ograniczyć jego stosowalność.

Na poniższych rysunkach przedstawione są obliczone $G^M$ na podstawie stałych równania Redlicha-Kistera (R-K) i NRTL podanych w tablicach VII-1 do VII-6. Rysunki VIII-5 i VIII-6 pokazują przebieg $G^M$ na podstawie korelacji VLE. Zależność temperaturowa i stężeniowa ma charakter raczej monotoniczny dla obu równań, poza izotermą 303.153 K dla równania R-K. Związane jest to prawdopodobnie z użycie nieodpowiedniej liczby stałych. Potwierdza to zależność obliczonego ciśnienia (rys.VII-2) dla tej izotermy.

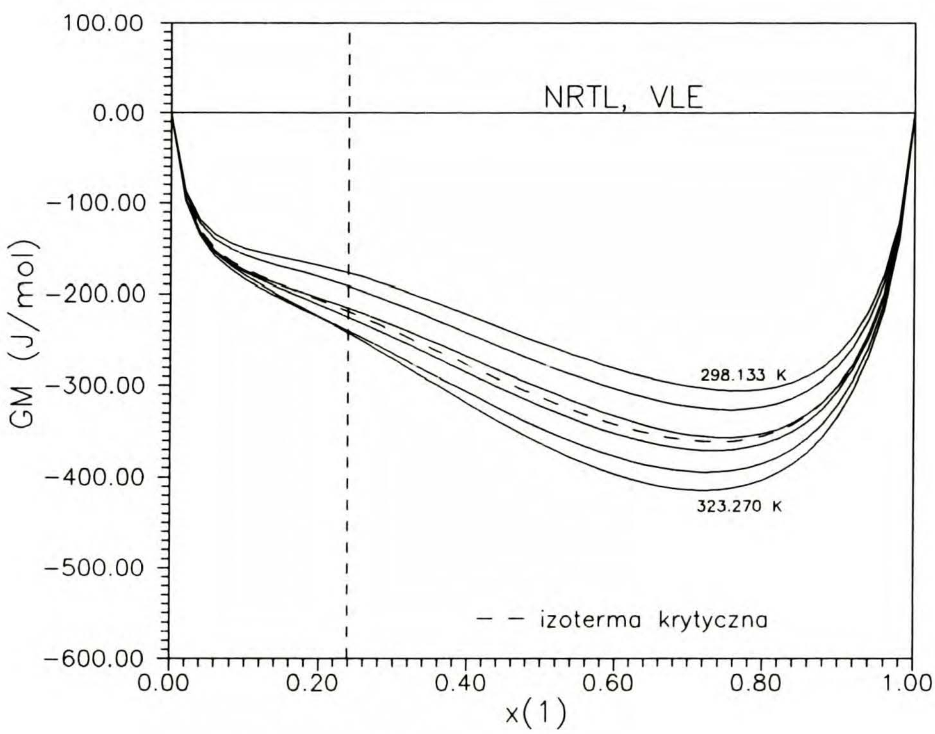
Na wszystkich rysunkach obrazujących zależności prezentowanych wielkości w funkcji składu pionową, przerywaną kreską zaznaczony jest skład krytyczny $x_c$= 0.2392 (podobnie jak w rozdz. VII). Ułatwia to umiejscowienie tego punktu na analizowanych krzywych.



http://rcin.org.pl




**Rys. VIII-5. Obliczona funkcja GM na podstawie parametrów równania Redlicha-Kistera.**

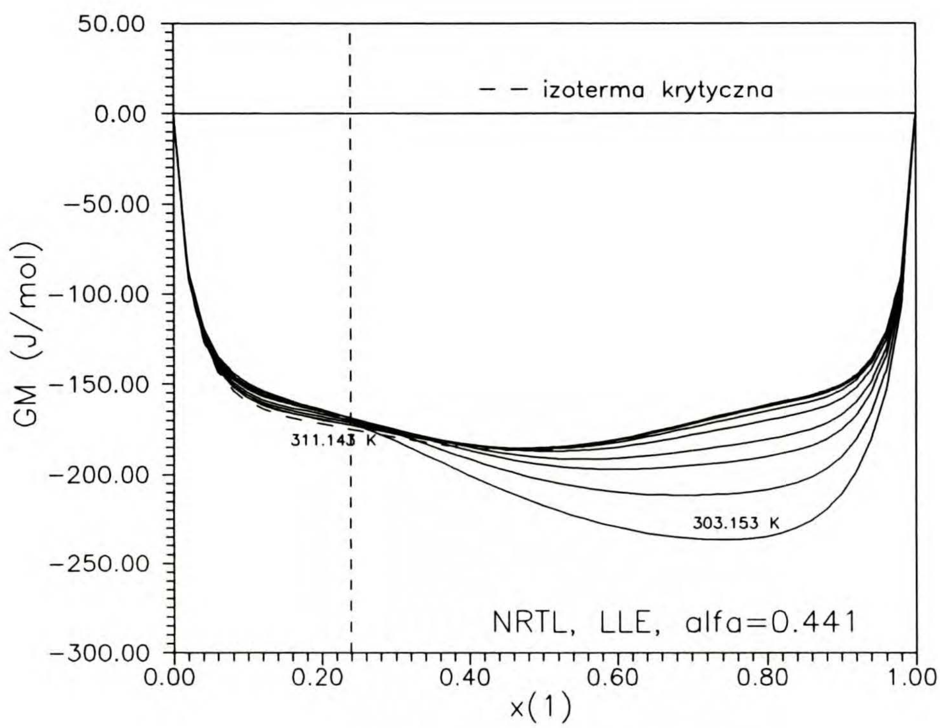



**Rys. VIII-6. Obliczona funkcja GM na podstawie parametrów NRTL uzyskanych z korelacji danych VLE.**



http://rcin.org.pl

Rysunek VIII-7 przedstawia tę samą funkcję obliczoną ze stałych NRTL z korelacji LLE dla ustalonej wartości parametru $\alpha$ = 0.441. Widać tutaj jakościową zmianę stężeniowej zależności. Brak informacji o własnościach homogenicznych części roztworu powoduje, że przebieg funkcji wynika tylko z formy algebraicznej równania korelacyjnego i nie ma nic wspólnego z jej rzeczywistym przebiegiem. Np. na podstawie tego rysunku można wysnuć wniosek, że obok górnego punktu krytycznego istnieje jeszcze dolny punkt krytyczny mieszalności w zakresie wyższych stężeń 3-MOPN. Oczywiście to zjawisko nie jest obserwowane.




Rys.VIII-7. Obliczona funkcja GM na podstawie parametrów NRTL uzyskanych z korelacji danych LLE.

Szczególnie interesujące jest porównanie obliczonej funkcji $G^M$ dla korelacji LLE+VP1 i LLE+VP2 (rozdział VII-3). Z punktu widzenia termodynamiki nie powinno mieć znaczenia, czy ciśnienia nad roztworem dwufazowym brane są wraz z lewą czy prawą gałęzią krzywej współistnienia (Van Ness i Abbot, 1982). Na podstawie rysunków VIII-8 i VIII-9 widać, że tak nie jest, i to, stężenia której gałęzi zastosujemy, w przypadku równania NRTL, ma znaczenie.



http://rcin.org.pl

Korelacja (LLE+VP1) dla stężeń wziętych z lewej części krzywej współistnienia (niskie stężenia 3-MOPN) powoduje powstanie niespodziewanych ekstremów, zupełnie nieuzasadnionych. Chociaż spełnione są kryteria zerowania się funkcji, co można ocenić na rysunku VIII-8 i widać w tablicy VII-7 (ostatnia kolumna) rezultaty nie są zadowalające. Można dla każdej izotermy przeprowadzić kilka linii stycznych wyznaczających składy równowagowe niezgodne z obserwowanymi doświadczalnie. Zupełnie inny charakter posiadają przebiegi $G^M$ jeśli do korelacji weźmiemy stężenia dla prawej części krzywej współistnienia (korelacja LLE+VP2). Zależność ta ma charakter monotonicznej zmiany wraz z temperaturą, dla niższych temperatur podobną do uzyskanej z pomiarów VLE. Około 3 stopni poniżej izotermy krytycznej i w tym przypadku zaczynają pojawiać się przegięcia sugerujące powstawanie dolnego punktu krytycznego mieszalności w zakresie wyższych stężeń 3-MOPN.

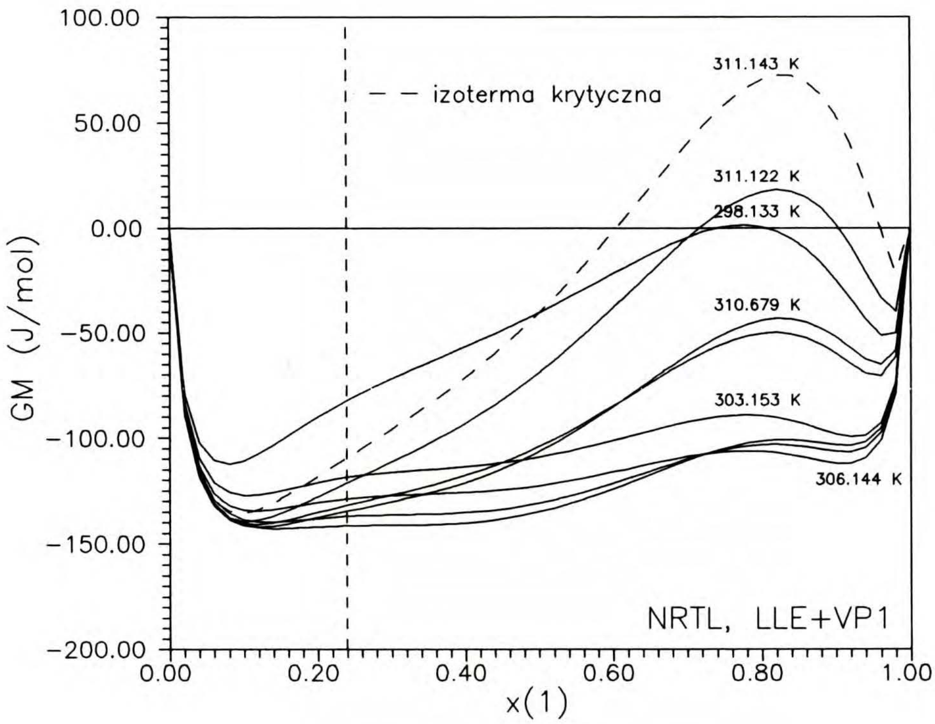
Inną wiąlkością pozwalającą ocenić rezultaty jest oczywiście ciśnienie całkowite nad roztworem. Na rysunkach VIII-10 i VIII-11 przedstawiono ciśnienia obliczone ze stałych uzyskanych z powyższych korelacji[†]. Widoczna jest znaczna rozbieżność dla ciśnień obliczonych i eksperymentalnych we wszystkich temperaturach w przypadku korelacji VLE+VP1, czego należało oczekiwać na podstawie przebiegów $G^M$. Inaczej sytuacja wygląda w przypadku korelacji LLE+VP2. Tutaj ciśnienia zmieniają sie monotonicznie ze wzrostem temperatury, chociaż w miarę dochodzenia do temperatury krytycznej ich przebieg staje coraz bardziej niezgodny z obserwowanym. Również dla tego zakresu temperatur przebieg parametrów $\alpha$ i $\tau_{12}$ równania korelacyjnego jest silnie nieliniowy, mocno odbiegający od uzyskanego dla parametrów uzyskanych z korelacji VLE.

---

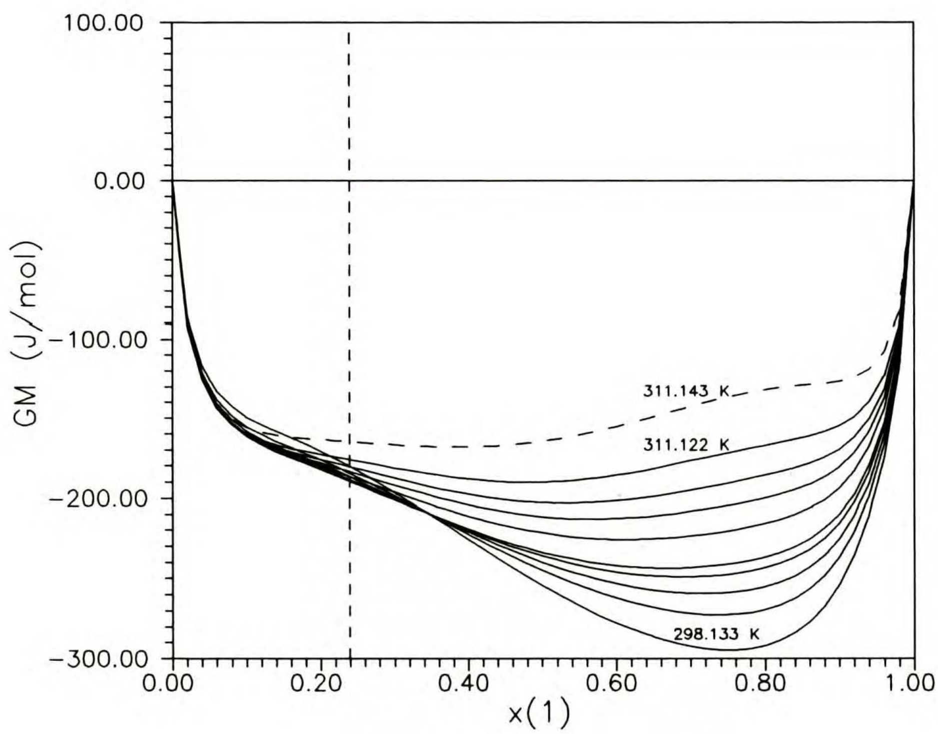
[†] Na rysunkach przedstawiono również ciśnienia eksperymentalne dla wyższych izoterm w celu zachowania skali z następnymi rysunkami.



http://rcin.org.pl



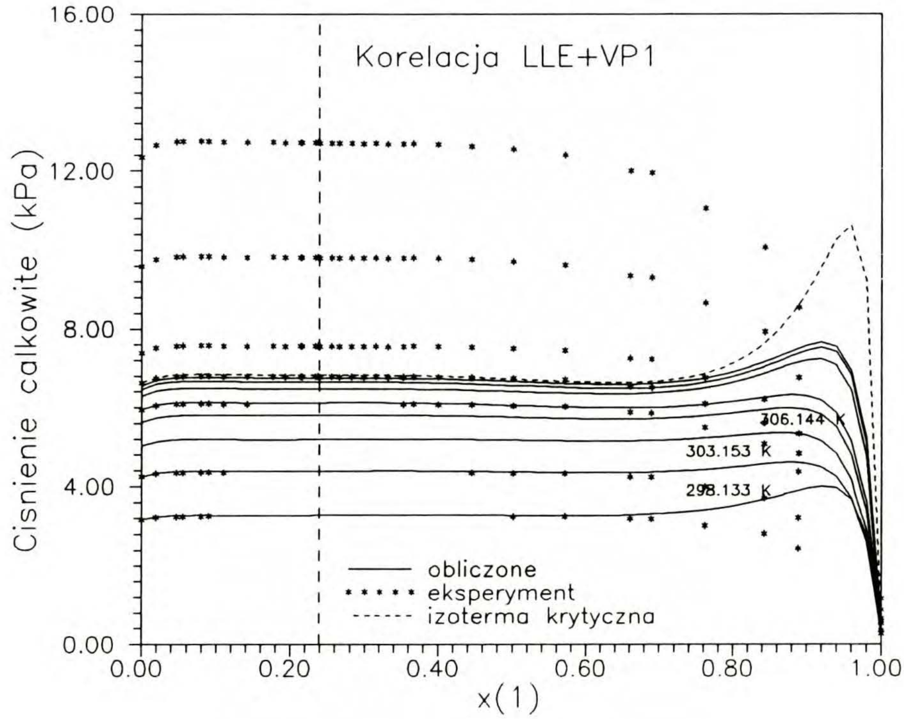

**Rys VIII-8. Temperaturowa zależność GM na podstawie stałych równania NRTL uzyskanych z korelacji LLE+VP1.**



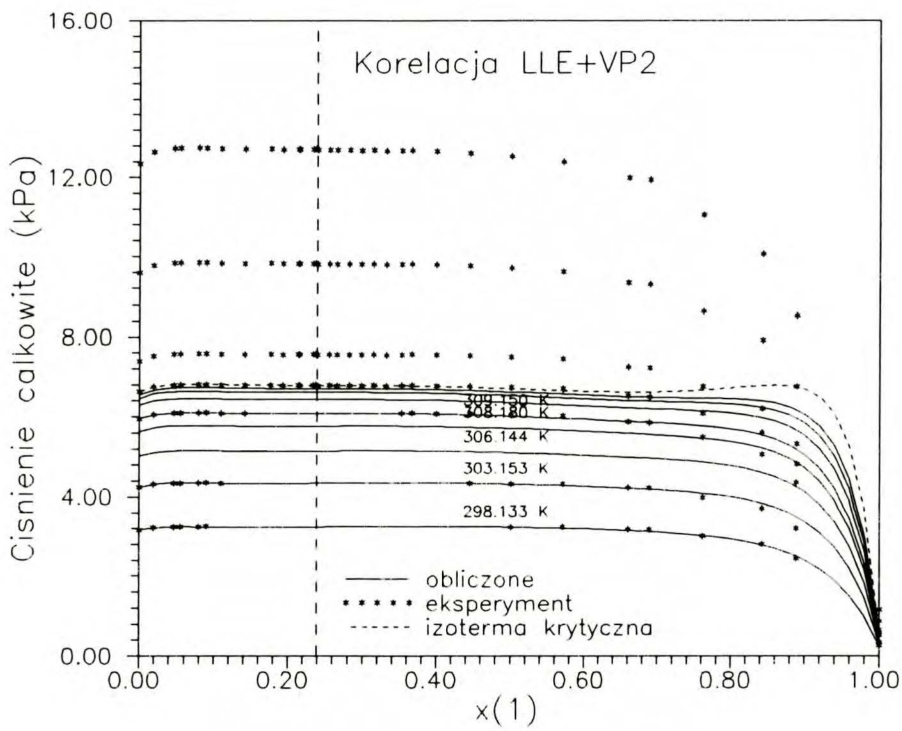

**Rys.VIII-9. Temperaturowa zależność GM na podstawie stałych równania NRTL uzyskanych z korelacji LLE+VP2.**



http://rcin.org.pl




Rys. VIII-10. Zestawienie ciśnień eksperymentalnych z obliczonymi na podstawie korelacji LLE+VP1 równaniem NRTL.




Rys. VIII-11. Zestawienie ciśnień eksperymentalnych z obliczonymi na podstawie korelacji LLE+VP2 równaniem NRTL.



http://rcin.org.pl

Jak powiedziano w rozdziale poprzednim, do korelacji zastosowano również uogólnione równanie LEMF z trzema dobieralnymi parametrami. Korelacje tym równaniem wymagają osobnego omówienia.

Przydatność stosowania ujemnego parametru $\alpha$ do korelacji równowag ciecz-para i ciecz-ciecz była wielokrotnie analizowana w przeszłości (Marina i Tassios, 1973; Stryjek i wsp., 1981) najczęściej w kontekcie korelacji ze granicznym współczynnikiem aktywności. Ostatnio Bittrich i wsp. (1989) badali możliwości korelacyjne równań NRTL i LEMF w bezpośrednim sąsiedztwie punktu krytycznego mieszalności. Stwierdzili oni, że lepsze jest równanie LEMF gdyż daje krzywą współistnienia opisywaną wykładnikiem krytycznym $\beta$ o wartości nieklasycznej, w przeciwieństwie do równania NRTL, którje daje klasyczną wartość $\beta$=0.5. Badania swoje prowadzili dla zakresu temperatur zredukowanych (wzór IV-31) od 0 do $\varepsilon=10^{-3}$.

Powyższe badania potwierdza zachowanie się parametrów w funkcji temperatury w korelacjach przeprowadzonych w tej pracy. O ile w przypadku nawet najlepszej korelacji LLE+VP2 równaniem NRTL obserwujemy silne zakrzywienie niektórych parametrów w bezpośrednim sąsiedztwie $T_c$ (rysunki VIII-2 i VIII-3 ), to w tym przypadku parametry dają wykres prawie linii prostej ze słabym zakrzywieniem, niewidocznym w skali rysunku. Co więcej, korelacje LLE+VP1 i LLE+VP2 dają dokładnie takie same wartości parametrów. Rozbieżności występują dla parametrów wyliczonych z warunków stanu krytycznego. Powodem jest brak zbieżności dla tego punktu chociaż wartości funkcji celu (tablice VII-9 i VII-10) prawie spełniają kryterium wyjścia z iteracji. Te drobne różnice nie są istotne z punktu widzenia korelacji. Nierozróżnialność parametrów powoduje, że te korelacje noszą dalej wspólną nazwę LLE+VP.

Aby uzyskać pełniejszy obraz zachowania się parametrów uogólnionego równania LEMF, przeprowadzono dodatkowo korelacje przedstawionych w rozdz. VII siedmiu izoterm równowag ciecz-para. Wyliczone parametry podane są w tablicy VIII-1. Mają one charakter liniowy, podobny do uzyskanego w korelacjach równaniem NRTL. Jakość dopasowania równania do danych VLE jest podobna (ostatnia kolumna tablicy). Parametry te w funkcji temperatury zaprezentowane są graficznie na rysunku VIII-12 (linie przerywane)



http://rcin.org.pl

wraz z uzyskanymi z korelacji LLE+VP (linie ciągłe). Jak widać, ich zależność temperaturowa jest bardzo podobna. W przypadku korelacji LLE+VP współczynniki temperaturowe poszczególnych parametrów różnią się, lecz są tego samego rzędu. Tablica VIII-2 przedstawia równania przy pomocy których aproksymowano poszczególne parametry.

Tablica VIII-1.
Parametry równania LEMF uzyskane z korelacji VLE.

| T/K | $\alpha$ | $\tau_{21}$ | $\tau_{12}$ | $\chi^2$ |
|---|---|---|---|---|
| 298.133 | -1.0721 | 0.735551 | 0.928410 | 1.3 |
| 303.153 | -1.0884 | 0.721544 | 0.921269 | 1.7 |
| 309.150 | -1.0856 | 0.709497 | 0.913489 | 1.8 |
| 311.146 | -1.1103 | 0.702354 | 0.907026 | 2.3 |
| 313.160 | -1.1138 | 0.696775 | 0.904949 | 2.8 |
| 318.150 | -1.1270 | 0.682602 | 0.898990 | 4.5 |
| 323.270 | -1.1744 | 0.664708 | 0.893731 | 10.2 |

Obliczone prężności pary dla temperatur poniżej temperatury krytycznej i ich zgodność z uzyskanymi doświadczalnie nie różnią się zasadniczo od uzyskanych z korelacji LLE+VP2 równaniem NRTL. Widoczne to jest z porównania rysunków VIII-11 i VIII-13. W przypadku równania NRTL zgodność z doświadczeniem wydaje się nawet lepsza.

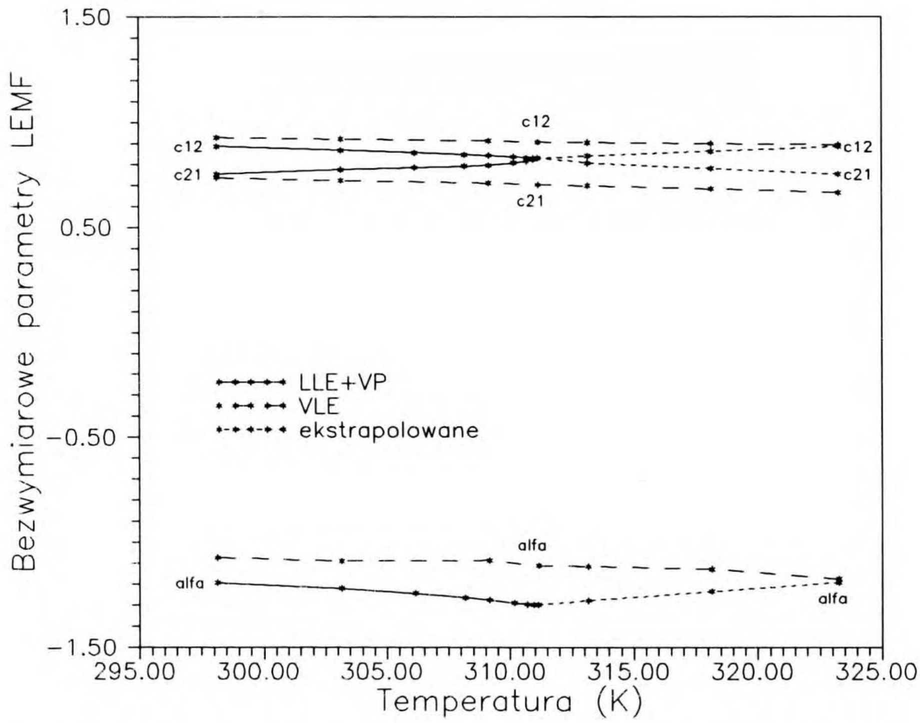
Wobec prawie liniowej zależności stałych od temperatury spróbowano porównać zmierzonene prężności pary trzech izoterm powyżej UCST z obliczonymi z parametrów uzyskanych na podstawie prostej ekstrapolacji do tych temperatur. Wynik przedstawiono na rysunku VIII-13 (linie przerywane).

Uzyskane rezultaty wykazują powiększanie się różnic pomiędzy ciśnieniem obliczonym i doświadczalnym, szczególnie dla większych stężeń 3-MOPN. Jest to zrozumiałe, gdyż powyżej temperatury krytycznej następuje zamiana wartości parametrów energetycznych i trend wzrostu ciśnienia obserwowany w temperaturach poniżej $T_c$ dla tych stężeń jest zachowany. W świetle tego nie można spodziewać się uzyskania poprawnej równowagi ciecz-para w temperaturach wyższych od krytycznej, obliczonej na podstawie parametrów uzyskanych z równowagi ciecz-ciecz, nawet jeśli w tej korelacji użyje się dodatkowej danej w postaci prężności pary nad



http://rcin.org.pl

roztworem dwufazowym. Podobnych rezultatów należy spodziewać się w przypadku zastosowania granicznego współczynnika aktywności.




Rys.VIII-12. Temperaturowa zależność stałych równania LEMF.

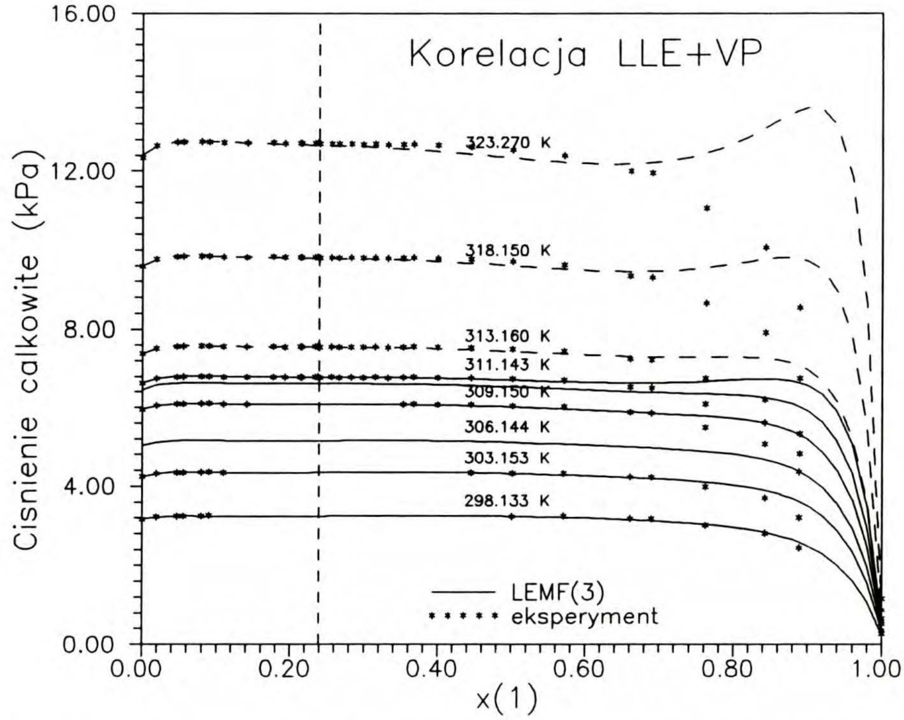
Tablica VIII-2.

Parametry równania LEMF zastosowane obliczenia ciśnień powyżej temperatury krytycznej.

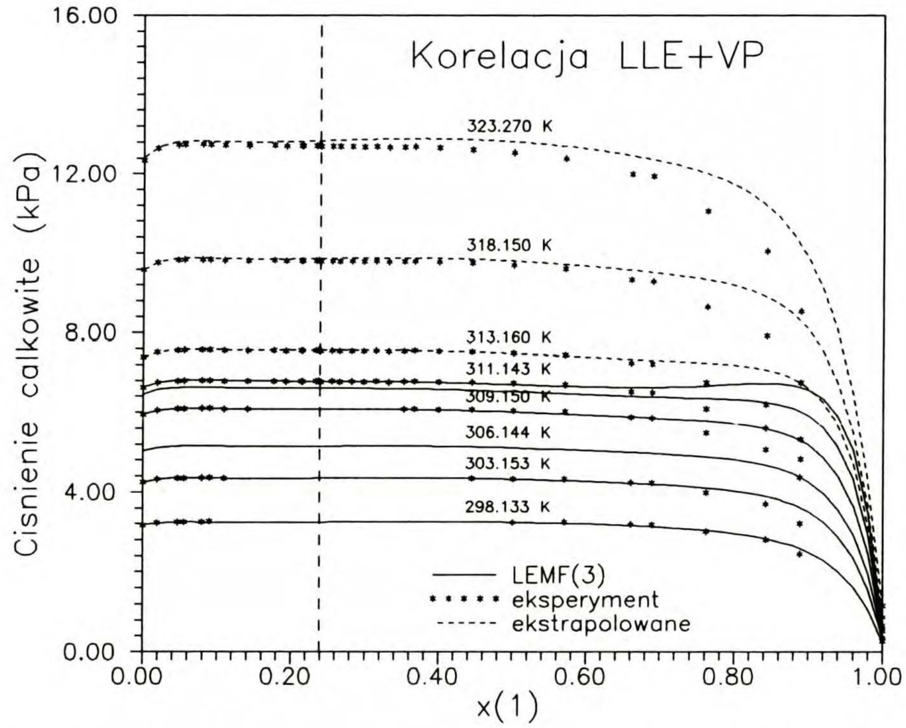
| Zależność temperaturowa parametrów LEMF | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha$ = 1.37931 - 0.0085959*T/K<br>$\tau_{21}$ = -0.84550 + 0.0053415*T/K<br>$\tau_{12}$ = 2.22276 - 0.0044731*T/K | | | | | |
| T/K | 311.143 - T | T' | $\alpha$ | $\tau'_{21}$ | $\tau'_{12}$ |
| 313.160 | -2.017 | 309.126 | -1.27791 | 0.805695 | 0.840008 |
| 318.150 | -7.007 | 304.136 | -1.23501 | 0.779004 | 0.862329 |
| 323.270 | -12.127 | 299.016 | -1.19100 | 0.751692 | 0.885232 |



http://rcin.org.pl




**Rys. VIII-13. Porównanie eksparymentalnych prężności pary z obliczonymi na podstawie ektrapolacji parametrów do wyższych temperatur.**




**Rys. VIII-14. Zależność ciśnienia od temperatury i składu obliczonego na podstawie parametrów uzyskanych z "lustrzanego odbicia" względem temperatury krytycznej parametrów z korelacji LLE+VP.**



http://rcin.org.pl

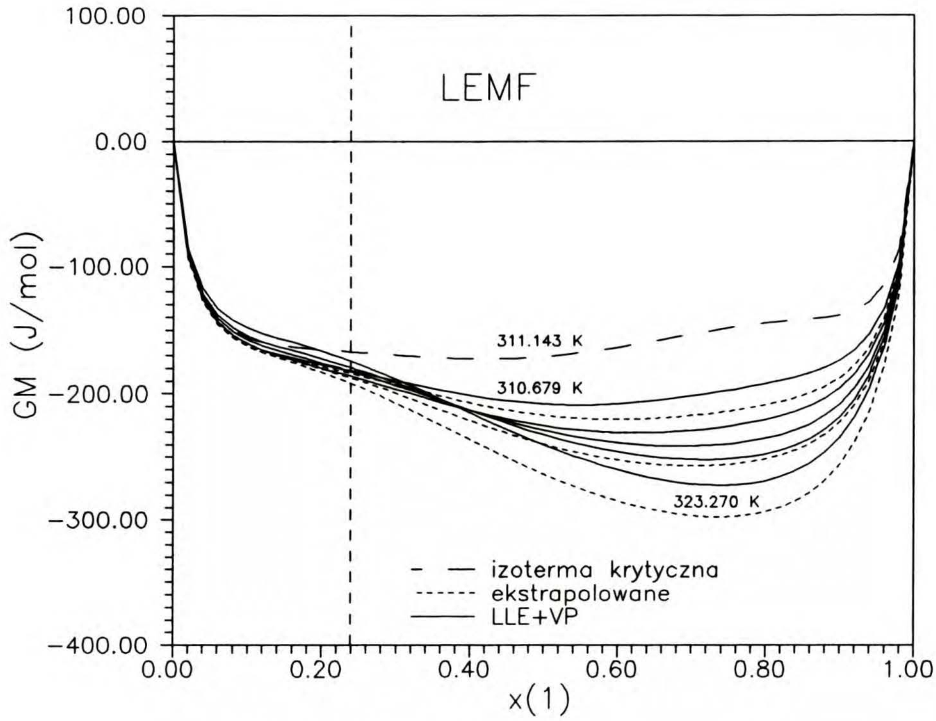
W związku z powyższym założono, że w temperaturze krytycznej wszystkie parametry przyjmują swoje ekstremalne wartości, a dalsze zwiększanie temperatury wymaga zmniejszania ich wartości. Przeprowadzono następującą estymację parametrów dla trzech temperatur wyższych od krytycznej. Obliczono różnice pomiędzy $T_c$ (311.143 K) a tymi temperaturami (kolumna 2 tablicy VIII-2), a następnie dodano je do $T_c$ uzyskując nowe temperatury T' (kolumna 3 tabl.VIII-2),odpowiadające temperaturom poniżej krytycznej. Dla nich obliczono parametry (oznaczone ' w tablicy VIII-2) stosując wyrażenia podane również w tablicy VIII-2 (na rysunku VIII-12 przebieg nowych parametrów zaznaczony jest gęstą linią przerywaną). Z kolei, na podstawie tych parametrów obliczono ciśnienia dla postulowanych temperatur powyżej $T_c$. Rezultaty obliczeń przedstawione są na rysunku VIII-14.

Widoczne jest znaczne zmniejszenie różnic pomiędzy ciśnieniami doświadczalnymi i obliczonymi w porównaniu z rysunkiem VIII-13. Ponadto, w miarę wzrostu temperatury, również widoczne jest zmniejszanie się tych różnic, co sugeruje zanikanie wpływu otoczenia punktu krytycznego na parametry równania korelacyjnego, a co za tym idzie, na obliczone prężności pary. Na podstawie uzyskanych rezultatów obszar ten należy oceniać na około 20 stopni powyżej i poniżej temperatury krytycznej rozpuszczalności.

Powrót do klasycznego zachowania się układu, w miarę wzrostu temperatury powyżej $T_c$, przy zastosowaniu opisanej "ekstrapolacji" ilustruje również temperaturowo-stężeniowa zależność swobodnej entalpii mieszania przedstawiona na rysunku VIII-15 jako linie przerywane. Widoczna tam jest tendencja do powrotu kształtu oraz wartości tej funkcji uzyskiwanej na podstawie korelacji VLE.



http://rcin.org.pl




Rys. VIII-15. Zależność temperaturowa GM powyżej i poniżej temperatury krytycznej uzyskana z parametrów korelacji LLE+VP.

Takie modelowanie równowag i diagramów fazowych wynika z zastosowanych przy konstruowaniu równań założeń teorii pola uśrednionego Van der Waalsa. Na podstawie teorii krzywa współistnienia dwóch faz ciekłych jest stopnia drugiego, a zależność ciśnienia od składu (gęstości) - stopnia trzeciego. Kilka lat temu ukazała się praca Singha i Van Hooka (1987a) na temat zakresu temperatur, w którym obserwowane są anomalie punktu krytycznego mieszalności. Stwierdzili oni, że dla temperatury zredukowanej $\varepsilon > 10^{-3}$ można z powodzeniem stosować wyrażenia klasyczne na $G^E$ (np. równanie R-K) do opisu krzywej współistnienia. Zakres ten odpowiada ok. 0.3 K w skali bezwzględnej. W świetle wyników tej pracy wydaje się, że zakres ten jest dużo większy i chyba należy wyrozróżnić dwa zakresy temperatur: większy, rzędu 20 K, nazwany przedkrytycznym i drugi, właśnie rzędu 0.3 K manifestujący się anomaliami punktu krytycznego w sensie zjawisk opisanych w rozdz. IV i V. Na potwierdzenie powyższej hipotezy można przytoczyć np. zachowanie się stałej Kerra dla układu {alkohol benzylowy(1) + metylocykloheksan(2)} (Pyżuk i wsp. 1980), która odłożona w funkcji temperatury zaczyna odchylać się od normalnego zachowania już ok. 20 K przed temperaturą krytyczną. Podobnie zachowującą się



http://rcin.org.pl

własnością jest lepkość (patrz rys. V-2).

## VIII-3 KSZTAŁT KRZYWEJ PRĘŻNOŚCI PARY DLA IZOTERMY KRYTYCZNEJ

Z rozważań termodynamicznych wynika, że odpowiednikiem ciśnienia w układzie jednoskładnikowym w przypadku dwuskładnikowego układu ciekłego jest różnica pochodnych potencjału chemicznego po składzie i tejże pochodnej w punkcie krytycznym. Jej zachowanie było badane przez Simona i wsp. (1972) dla układu $\{CF_4(1) + CH_4(2)\}$. Potwierdzili oni, że krzywizna jej przebiegu jest zgodna ze znalezioną dla ciśnienia w układach jednoskładnikowych. Wyznaczony przez nich wykładnik krytyczny $\delta$ wynosi 4.6. Poza tym przypadkiem nie znaleziono podobnej analizy dla innego układu dwuskładnikowego.

Z drugiej strony, kilkadziesiąt lat temu Rice (1950) postawił hipotezę, że przebieg ciśnienia cząstkowego jednego ze składników w układzie dwuskładnikowym w temperaturze krytycznej mieszalności powinien mieć analogiczny prze

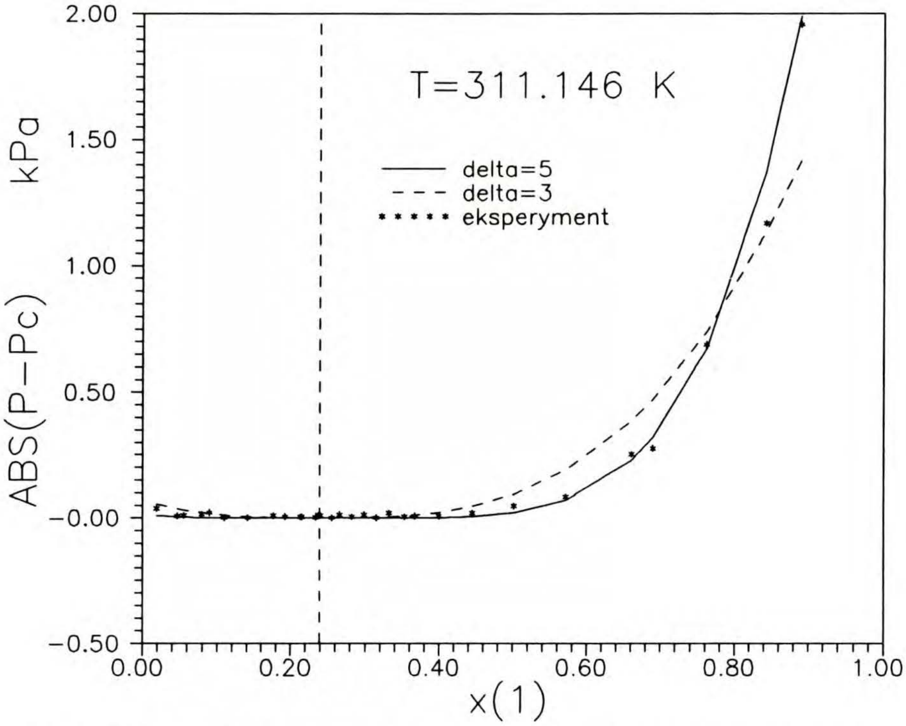
bieg jak izoterma krytyczna w układzie jednoskładnikowym. W tamtej pracy nacisk położony był na zagadnienie, czy krzywa współistnienia ma płaski odcinek, taki jaki występuje w układach jednoskładnikowych. Ponieważ nie jest powiedziane, którego ze składników dotyczy ta hippoteza, należy domniemać, że takie samo zachowanie będzie wykazywało ciśnienia całkowite nad roztworem. Ta praca dostarczyła odpowiedniego materiału doświadczalnego pozwalającego potwierdzić hipotezę Rice'a. Na rysunku VIII-16 przedstawiono obliczone ciśnienie gdy zastosowano następującą zależność:

$$|P - P_c| = K \cdot |x - x_c|^{\delta} \qquad \text{VIII-1}$$

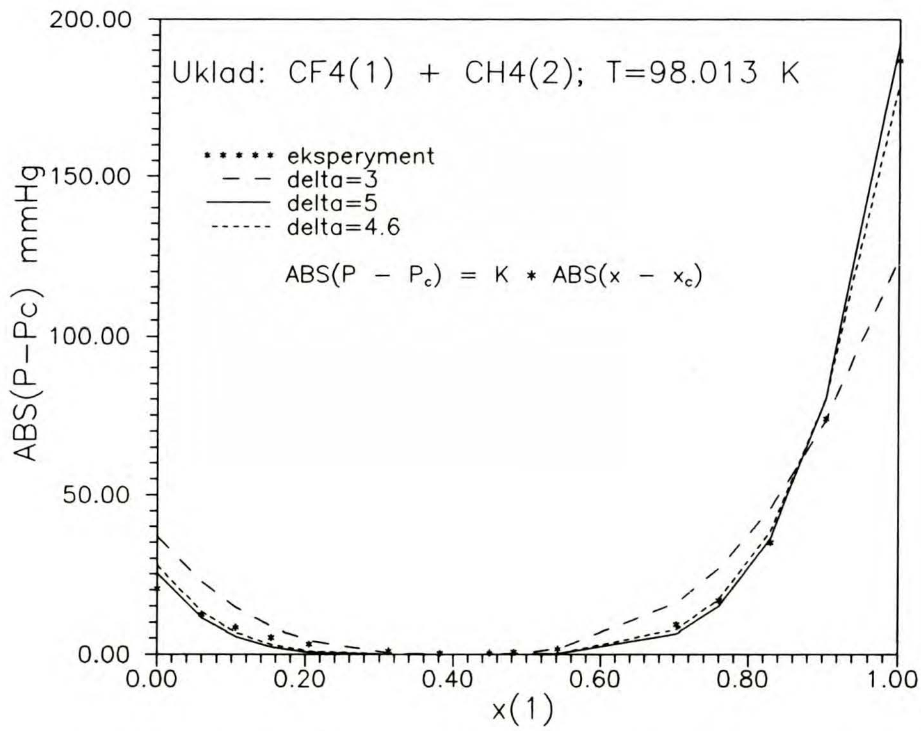
gdzie K jest stałą proporcjonalności. Zależność ta jest słuszna dla układów jednoskładnikowych, co jest przedstawione w rozdziale IV. Jak to widać na rysunku odtworzenie ciśnienia całkowitego jest całkiem zadowalające dla wykładnika krytycznego $\delta=5$, a więc zgodnego z tzw. nieklasycznym, natomiast użycie wykładnika klasycznego $\delta=3$ nie spełnia zależności VIII-1.



http://rcin.org.pl




**Rys.VIII-16. Porównanie eksperymentalnego ciśnienia zredukowanego do obliczonego z wykładnikiem δ=5 i δ=3.**




**Rys.VIII-17. Porównanie ciśnienia zredukowanego z obliczonym z wykładnikiem δ=5, 4.6 i 3 dla układu {$CF_4$(1) + $CH_4$(2)}.**



http://rcin.org.pl

Aby potwierdzić zależność stężeniową ciśnienia całkowitego w temperaturze krytycznej mieszalności podobne obliczenia przeprowadzono dla układu {$CF_4$(1) + $CH_4$(2)} i uzyskano potwierdzenie dla układu o zupełnie odmiennym charakterze. Co więcej, użycie wykładnika $\delta$=4.6 wyznaczonego przez autorów dało jeszcze lepszy opis ciśnienia. Oczywiście wartości stałej proporcjonalności są dla każdego układu inne. Niestety brak odpowiednich danych dla innych układów nie pozwala w pełni potwierdzić uniwersalnego charakteru takiego zachowania, ale w świetle tego, co wiadome jest na temat punktu krytycznego należy przypuszczać, że dla innych układów dwuskładnikowych ciśnienie całkowite będzie miało ten sam przebieg.

## VII-3. WPŁYW POPRAWKI OBJĘTOŚCIOWEJ NA KORELACJE IZOTERMICZNYCH RÓWNOWAG CIECZ-PARA

W wyprowadzeniach wyrażeń na nadmiarową energię Gibbsa zakłada się, że układ nie wykazuje nadmiarowej objętości mieszania ($V^E$=0). Pozwala to na przyrównanie $G^E$ do nadmiarowej funkcji Helmholtza. Pełne równanie Gibbsa-Duhema redukuje sie dla pomiarów izotermicznych do postaci:

$$\frac{V^E}{RT}\, dP = \sum_i x_i \, d\ln \gamma_i \qquad \text{VIII-2}$$

Wyniki niniejszej pracy pozwalają obliczyć poprawkę do pochodnej $G^E$ po składzie jaką wnosi występowanie $V^E$ w roztworze rzeczywistym. Obliczenia te są zestawione w tablicy VIII-3.

Jak powiedziano wcześniej, stosując metodę Tao konieczne jest policzenia pochodnej ciśnienia całkowitego względem składu. Wobec dużej liczby punktów doświadczalnych w izotermie i stosowaniu wygładzania danych ciśnienia za pomocą funkcji opisującej "nadmiarowe" ciśnienie, podanej w rozdziale VII (wzór VII-10) należy przypuszczać, że policzone na podstawie tej funkcji pochodne dla temperatury krytycznej mieszalności (kolumna 3 tablicy VIII-3) mają wartości zbliżone do rzeczywistych. Wartości $V^E$ dla tej temperatury zostały obliczone przez interpolację za pomocą równania (3) w pracy na temat $V^E$ (Łuszczyk, 1988). Współczynniki



http://rcin.org.pl

aktywności obliczone zostały na podstawie stałych równania NRTL dla tej izotermy (311.146 K) zawartych w tablicy VII-2d. Wartość stałej gazowej dla stosowanych jednostek wynosi $8.3141 \cdot 10^5$ [$cm^3 \cdot kPa \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$].

Tablica VIII-3.

Poprawka do pochodnej $G^E$ związana z występowaniem $V^E$ obliczona dla izotermy 311.146 K układu {3-MOPN(1) + woda(2)}.

| $x_1$ | $V^E$ [$cm^3 mol^{-1}$] | $dP/dx_1$ [kPa] | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ | $\frac{V^E}{RT} \frac{dP}{dx_1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.1 | -0.3091 | 0.272 | 8.269 | 1.058 | 2.0561332 | $-3.25 \cdot 10^{-10}$ |
| 0.2 | -0.3654 | -0.698 | 4.216 | 1.188 | 1.2666156 | $9.86 \cdot 10^{-10}$ |
| 0.3 | -0.3752 | -0.885 | 2.756 | 1.367 | 0.7011618 | $1.28 \cdot 10^{-9}$ |
| 0.4 | -0.3584 | -1.831 | 2.060 | 1.597 | 0.2545791 | $2.54 \cdot 10^{-9}$ |
| 0.5 | -0.3170 | -3.502 | 1.663 | 1.901 | -0.1337569 | $4.29 \cdot 10^{-9}$ |
| 0.6 | -0.2506 | -5.505 | 1.408 | 2.330 | -0.5036980 | $5.33 \cdot 10^{-9}$ |
| 0.7 | -0.1613 | -8.291 | 1.232 | 2.987 | -0.8856307 | $5.17 \cdot 10^{-9}$ |
| 0.8 | -0.0806 | -14.371 | 1.109 | 4.104 | -1.3085034 | $4.48 \cdot 10^{-9}$ |
| 0.9 | -0.0176 | -29.527 | 1.030 | 6.273 | -1.8066959 | $2.01 \cdot 10^{-9}$ |

Jak widać poprawka nadmiaru objętości (ostatnia kolumna tablicy VIII-3) dla rozpatrywanego układu, jak powszechnie jest uznawane, nie ma praktycznego znaczenia na wartość pochodnej $G^E$. W układzie rzeczywistym wartość tej pochodnej jest blisko liniową funkcją stężenia (testy konsystencji) o względnie dużych wartościach w stosunku do obliczonej poprawki. Jej wpływ może być znaczący dla układów o dużej różnicy w prężnościach par czystych składników i jednocześnie posiadających duży bezwzględny $V^E$. Ponadto, w realnych układach wartości pochodnych ciśnienia są największe dla stężeń skrajnych, w których z kolei wartości $V^E$ są najmniejsze. W rezultacie następuje znoszenie się tych dwóch wpływów, co jest widoczne w tablicy VIII-3.



http://rcin.org.pl

# X ZESTAWIENIE WYNIKÓW

1. Zbudowano i sprawdzono stanowisko do pomiarów równowagi ciecz-para metodą statyczną w obszarze ciśnień od 0.1 do 100 kPa.

2. Zaprojektowano i zbudowano orginalne naczynie równowagowe z jednoczesnym mieszaniem fazy ciekłej i parowej co znacznie przyspiesza uzyskanie stanu równowagi termodynamicznej. Naczynie wyposażone jest w chłodnicę zabezpieczającą przed destylacją składników na powierzchnię rtęci w manometrze podczas zmian temperatury.

3. Zaprojektowano i zbudowano prosty i sprawny system przygotowania próbek o znanej masie i ich wprowadzania do aparatury.

4. Zmierzono prężności pary dla substancji czystych oraz dla serii 31 próbek o różnych składach mieszanin 3-MOPN z wodą. Badany układ charakteryzuje się dużą różnicą prężności par czystych składników i tworzy dwie fazy ciekłe w temperaturze poniżej 311.143 K.

5. Zaproponowano równanie do opisu krzywej współistnienia, pozwalające wygładzać dane zarówno równowagowe jak i rozpuszczalności. Sprawdzono przydatność tego równania.

6. Zmierzono 16 izoterm nadmiarowej objętości mieszania badanego układu w zakresie temperatur od 293 do 313 K.

7. Przeprowadzono dyskusję zakresu temperatur, w którym zaczynają manifestować się tzw. "zjawiska przedkrytyczne" i anomalie stanu krytycznego. Stwierdzono, że zjawiska te występują ok. 20 K powyżej i poniżej krytycznej temperatury mieszalności.

8. Wykazano, że zależność ciśnienia całkowitego od stężenia jest stopnia piątego (tzw. wykładnik krytyczny $\delta$) również dla układów dwuskładnikowych w temperaturze krytycznej mieszalności.



http://rcin.org.pl

9. Przeprowadzono dyskusję wpływu poprawki objętościowej na korelacje izotermicznych pomiarów równowagi ciecz para.



http://rcin.org.pl

## IX SPIS LITERATURY


Abrams D.S., Prausnitz J.M.; 1975; AIChE J., **21**, 116

Aim K., Hala.E; 1988; 'Experimental Thermodynamics: Measurememt and Control', p.444, Ed. S. Malanowski i A.Anderko, IChF PAN, Warszawa

Alexev W.; 1886; Ann.Phys.Chem., **28**, 305

Anderko A., Malanowski S.; 1989a; Fluid Phase Equil., **48**, 223

Anderko A.; 1989b; Fluid Phase Equil., **50**, 21

Anderko A.; 1990a; Fluid Phase Equil., **61**, 145

Anderko A.; 1990b; J.Chem.Soc.,Faraday Trans., **86**, 2823

Andersen G.R., Wheeler J.C.; 1978a; J.Chem.Phys., **69**, 2082

Andersen G.R., Wheeler J.C.; 1978b; J.Chem.Phys., **69**, 3403

Andersen G.R., Wheeler J.C.; 1979; J.Chem.Phys., **70**, 1326

Anderson T.F., Prausnitz J.M.; 1978; Ind.Eng.Chem.,Proc.Des.Develop., **17**, 561

Antosik M.; 1990a; J.Chem.Thermodyn., **22**, 85

Antosik M., Stafiej A., Stryjek R.; 1990b; Fluid Phase Equil., **58**, 325

Antosik M.; 1991; 'Równowaga ciecz-ciecz w układach węglowodorów z rozpuszczalnikami polarnymi', Praca doktorska IChF PAN, Warszawa

Astle H.J., Etherington R.W.; 1952; Ind.Eng.Chem., **44**, 2871

Barker J.A.; 1952; J.Phys.Chem., **20**, 1526

Barker J.A.; 1953; Austr.J.Chem., ,

Barker J.A., Fock W.; 1953; Discuss.Faraday Soc., **15**, 188

Bartis J.T., Hall C.K.; 1975; Physica **78**, 1

Beattie C.A., Blaisdell B.E., Kaye J., Gerry H.T., Johnson C.A.; 1941; Proc.Am.Acad.Arts.Sci., **74**, 371

Beegle L.B., Modell M., Reid R.C.; 1974; AIChE J., **20**, 1194

Bevington P.R.; 1968; 'Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences', McGraw-Hill, New York

Bijl H., De Loos Th.W., Lichtenthaler R.N.; 1983; Fluid Phase Equil., **14**, 157

Bittrich H.J., Feix G., Lempe D., Reinhardt K.; 1989; Fluid Phase Equil. **51**, 161

Black C.; 1959; AIChE J., **5**, 249

Block T.E., Judd N.F., McLure I.A., Knobler C.M., Scott R.L.; 1981; J.Phys.Chem., **85**, 3282

Bloemen E.,Thoen J.,Van Dael W.; 1980; J.Chem.Phys., **73**, 4628




http://rcin.org.pl

Bondi A.; 1968; 'Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses' John Willey & Sons

Book of ASTM Standards; 1969; 'Viscosity of Transparent and Opaque Liquids', Part 18, p.1016

Boublik T., Fried V., Hala E.; 1973; 'The vapour pressures of pure substances', Elsevier, Amsterdam

Bragg W.L., Williams E.J.; 1934; Proc.Roy.Soc.A, **145**, 699

Brombacher W.G., Johnson D.P., Cross J.L.; 1960; 'Mercury Barometers and Manometers', Nat.Bur.Stand.Monograph #8

Bruin S., Prausnitz J.M.; 1971; Ind.Eng.Chem.,Process Des.Develop., **10**, 562

Buchowski H.; 1961; 'Termodynamika statystyczna cieczy prostych', monogr. 'Teoria roztworów ciekłych w stanie równowagi', Wyd. PAN, Warszawa

Buchowski H.; 1982; 'Chemia fizyczna', Praca zbiorowa, PWN, Warszwa

Cannon S.L., Bethea R.M., Heichelheim H.R.; 1970; J.Chem.Eng.Data, **15**, 419

Chang R.F.; Burstyn H., Sengers J.V.; 1979; Phys.Rev.A, **19**, 866

Choliński J., Szafrański A, Wyrzykowska-Stankiewicz D.; 1986; 'Computer-aided second virial coefficients data for organic individual compounds and binary systems', Thermodyn.Data Techn.,Ser.A, PWN, Warszawa

Chyliński K., Stryjek R.; 1982; J.Chem.Thermodyn., **14**, 1115

Chyliński K.; 1987; 'Badanie nadmiaru objętości mieszania w układach dwuskładnikowych zawierających węglowodór dwupierścieniowy', Praca doktorska IChF PAN, Warszawa

Clark R.K.; 1968; J.Chem.Phys., **48**, 741

Clerk E.A., Sengers J.V.; 1983; Physica A, **118**, 360

Conder J.R., Young C.L.; 1979; 'Physicochemical measurements by gas Chromatography', Wiley, New York

Cox J.D., Herington E.F.R.; 1956; Trans.Faraday Soc., **52**, 926

D'Arrigo G.,Mistura L.,Tartaglia P.; 1977; J.Chem.Phys., **66**, 80

Davis G.D., Makin E.C.Jr; 1969; Ind.Eng.Chem.,Process Des.Develop., **8**, 588

Diaz Pena M., McGlashan M.L.; 1959; Trans.Faraday Soc., **55**, 2018

Dega-Dałkowska A.; 1980; Acta Phys.Polon.A, **58**, 31

De Pablo J.J., Prausnitz J.M.; 1989; Fluid Phase Equil. **50**, 101

Eckert C.A.; 1976; 'Solutions and Solubilities. Part II', 'Techniques of Chemistry', Vol.VIII, Rozdz. IX, Ed. M.R.J.Dack

Ewing M.B., Johnson K.A., McGlashan M.L.; 1985; J.Chem.Thermodyn., **17**, 513

Ewing M.B., Johnson K.A., McGlashan M.L.; 1986; J.Chem.Thermodyn., **18**, 979

Fabries J-F., Gustin J-L., Renon H.; 1977; J.Chem.Eng.Data, **22**, 303



http://rcin.org.pl

Fedorko M., Stryjek R.; 1980; Pol.J.Chem., **54**, 1949

Flemr V.; 1976; Coll.Czech.Chem.Commun., **41**, 3347

Fortuna Z., Macukow B., Wąsowski J.; 1982; 'Metody numeryczne', WNT, Warszawa

Fox J.; 1979; J.Stat.Phys., **21**, 243

Francis A.W.; 1963; 'Liquid-Liquid Equlibrium', Int.Publ.J.Willey&S. New York - London

Freeman P.I., Rowlinson J.S.; 1960, Polymer **1**, 20

French H.T., Richards A., Stokes R.H.; 1979; J.Chem.Thermodyn., **11**, 671

Gautreaux M.F., Coates J.; 1955; AIChE J., **1**, 496

Gaw W.J., Scott R.L.; 1971; J.Chem.Thermodyn., **3**, 335

Gierycz P.; 1982; 'Nadmiarowe funkcje termodynamiczne mieszanin alifatycznych, cyklicznych i aromatycznych węglowodorów oraz alkoholi z N-metylopirolidonem jako związkiem silnie polarnym', Praca doktorska IChF, Warszawa

Goldstein R.E.; 1983; J.Chem.Phys. **79**, 4439

Goldstein R.E., Walker J.S.; 1983; J.Chem.Phys., **78**, 1492

Gopal E.S.R.; 1981; Bull.Mater.Sci. **3**, 91

Govindarajan K.,Viswanathan K.,Gopal E.S.R.; 1973; J.Chem.Thermodyn., **5**, 73

Greer S.C.; 1978; Acc.Chem.Res., **11**, 427

Greer S.C.; 1976; Phys.Rev.A, **14**, 1770

Gregorowicz J.; 1986; informacja prywatna

Griffiths R.B., Wheeler J.C.; 1970; Phys.Rev.A, **2**, 1047

Guggenheim ; 1952; 'Mixtures', Clarendon Press

Gulari E., Chu B., Woermann D.; 1980; J.Chem.Phys., **73**, 2480

Hala E.; 1977; Chem.Listy, **71**, 338

Heady R.B., Cahn J.W.; 1973; J.Chem.Phys. **58**, 896

Hirschfelder J.D., Stevenson D., Eyring H.; 1937; J.Chem.Phys., **5**, 896

Hofman T.; 1982; 'Obliczanie izotermicznych równowag ciecz-para dla układów dwuskładnikowych pod umiarkowanymi ciśnieniami', Praca doktorska PW, Warszawa

Howland R.G., Wong N-C., Knobler C.M.; 1980; J.Chem.Phys., **73**, 522

Jacobs D.T., Anthony D.J., Mockler R.C., O'Sullivan W.J.; 1977; Chem. Phys., **20**, 219

Jaschull G.,Dunker H.,Woermann D.; 1984; Ber.Bunsenges.Phys.Chem., **88**, 630

Kamgar-Parsi B., Levelt-Sengers J.H.M., Sengers J.V.; 1983; J.Phys. Chem.Ref.Data, **12**, 513

Khurma J.R., Muthu O., Munjal S., Smith B.D.; 1983; J.Chem.Eng.Data, **28**, 86

Kikic I, Alessi P., Fermeglia M.; 1983; Fluid Phase Equil., **14**, 363



http://rcin.org.pl

Klein H., Woermann D.; 1975; Ber.Bunsenges.Phys.Chem., **79**, 1180

Klein H., Woermann D.; 1976; J.Chem.Phys., **65**, 1599

Knobler C.M., Scott R.L.; 1982; J.Chem.Phys., **76**, 2606

Van Konyneburg P.H., Scott R.L.; 1980; Phil.Trans.Roy.Soc.London, **298**, 495

Kumaran M.K., McGlashan M.L.; 1979; J.Chem.Thermodyn., **9**, 259

Kumaran M.K., McGlashan M.L.; 1980; Aust.J.Chem., **33**, 1909

Kumaran M.K.; 1981; J.Chem.Thermodyn., **13**, 789

Lafyatis D.S., Scott L.S., Trampe D.H., Eckert Ch.A.; 1989; Ind.Eng. Chem.Res., **28**, 585

Lentini E., Vincentini-Missoni M.; 1973; J.Chem.Phys. **58**, 91

Letcher T.M., Spitieri W.; 1983; J.Chem.Thermodyn., **15**, 965

Levelt-Sengers J.M.H.; 1975; 'Experimental Thermodynamics, Vol III' rozdz.14, str.657, Butterworth, London

Levelt-Sengers J.H.M., Greer W.L., Sengers J.V.; 1976; J.Phys.Chem.Ref. Data, **5**, 1

Levelt-Sengers J.M.H.; 1983a; Appl.Pure Chem., **55**, 437

Levelt-Sengers J.M.H., Morrison G., Chang R.F.; 1983b; Fluid Phase Equil., **14**, 19

Levelt-Sengers J.M.H., Kagmar-Parsi B., Sengers J.V.; 1983c; J.Phys. Chem.Ref.Data, **12**, 1

Lewis G.W., Randall M.; 1923; 'Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances', McGraw-Hill, New York

Ley-Koo M., Green M.S.; 1977; Phys.Rev.A, **16**, 2483

Lowe R.S., Kewley R.; 1976; J.Mol.Spect. **63**, 216

Lux H.; 1960; 'Technika laboratoryjna w chemii nieorganicznej', str.81, PWN, Warszwa

Łuszczyk M., Stryjek R.; 1978; Bull.Pol.Acad.Sci.,Ser.Sci.Chim., **26**, 681

Łuszczyk M., Stryjek R.; 1981; praca niepublikowana; prezentowana na konferencji CHISA'81

Łuszczyk M., Stryjek R.; 1984a; Bull.Pol.Acad.Sci.,Chem., **32**, 371

Łuszczyk M., Stryjek R.; 1984b; wyniki nie publikowane

Łuszczyk M., Stolarska A.; 1984; wyniki nie publikowane

Łuszczyk M.; 1988; J.Chem.Thermodyn. **20**, 29

Majgier-Baranowska H.; 1980; Chem.Phys.Lett., **73**, 362

Majgier-Baranowska H., Pyżuk W., Jeule W, Zioło J.; 1981; J.Chem.Eng. Data, **26**, 51

Malanowski S.; 1974; 'Równowaga ciecz-para. Oznaczanie, obliczanie, zastosowanie' PWN Warszawa

Malanowski S.,Skjøld-Jorgensen S.,Rasmussen P.,Fredenslund Aa.; 1981; Chem.Eng.Sci., **36**, 1727

Malanowski S.; 1982; Fluid Phase Equil., **8**, 197



http://rcin.org.pl

Malanowski S., Anderko A.; 1991; 'Modelling Phase Equilibria: Thermodynamic Background and Practical Tools',

Malesińska B.; 1960a; Bull.Acad.Pol.Sci.,Ser.Sci.,Chim., **8**, 53

Malesińska B., Malesiński W.; 1960b; Bull.Acad.Pol.Sci.,Ser.Sci.,Chim., **8**, 61

Marina J.M., Tassios D.P.; 1973; Ind.Eng.Chem.,Proc.Des.Develop., **12**, 67

Marquardt D.W.; 1963; J.Soc.Ind.Appl.Math., **11**, 431

Marsh K.N.; 1977; J.Chem.Thermodyn., **9**, 719

Marsh K.N., Rogers H.; 1989; J.Chem.Thermodyn., **21**, 113

Mattelin A.C., Verhoeye L.A.J.; 1975; Chem.Eng.Sci. **30**, 193

McGlashan M.L.; 1979; 'Chemical Thermodynamics', Academic Press Inc.(London)

Michels A., Blaisse B., Michels C.; 1937; Proc.Roy.Soc., **A160**, 358

Mixon F.O., Gumowski B., Carpenter B.H.; 1965; Ind.Eng.Chem.,Fundam., **4**, 455

Moriyoshi T., Kaneshina S., Aihara K., Yambumoto K.; 1975; J.Chem.Thermodyn., **7**, 537

Murray, Martin; 1975; J.Chem.Thermodyn., **7**, 839

Nagarajan N., Kumar A., Gopal E.S.R., Greer S.C.; 1980; J.Phys.Chem., **84**, 2383

Nagata I., Katoh K.; 1981a; Fluid Phase Equil., **5**, 225

Nagata I., Nakamiya Y., Katoh K., Koyabu J.; 1981b; Thermochim.Acta, **45**, 153

Nagata I.; 1982; Thermochim.Acta., **56**, 43

Nagata I.; 1985; Fluid Phase Equil., **19**, 109

Neau E.; 1972; Praca doktorska, Marsylia

Neece G.; 1967; J.Phys.Chem., **46**, 4112

Ochi K., Tada M., Kojima K.; 1990; Fluid Phase Equil., **56**, 341

O'Connell J.P., Prausnitz J.M.; 1967; Ind.Eng.Chem.,Proc.Des.Develop., **6**, 254

Pelger M.,Klein H.,Woermann D.; 1981a; Ber.Bunsenges.Phys.Chem., **85**, 356

Pelger M.,Klein H.,Woermann D.; 1981b; J.Chem.Phys., **74**, 2505

Piekara A.; 1939; Proc.Roy.Soc.London, **A127**, 360

Prausnitz J.M., Eckert C.A., Orye R.V., O'Connell J.P.; 1967; 'Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria' Prentice-Hall, New York

Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., de Azevedo R.G.; 1986; 'Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria' Prentice Hall, II Ed.

Pyżuk W., Majgier-Baranowska H.; 1979; Chem.Phys.Lett., **63**, 184

Pyżuk W., Majgier-Baranowska H., Zioło J.; 1980; Acta Phys.Polon., **A58**, 569

Ralston A.; 1975; 'Wstęp do analizy numerycznej', PWN, Warszawa



http://rcin.org.pl

Rasmussen P.; 1983; Fluid Phase Equil., **13**, 213

Redlich , Kister ; 1948;

Renon H., Prausnitz J.M.; 1968; AIChE J., **14**, 135

Renon H., Asselineau L., Cohen G., Raimbault C.; 1971; 'Calcul sur Ordinateur des Equilibres Liquide-Vapeur et Liquide-Liquide', Technip., Paris

Rice O.K.; 1950; J.Phys.Coll.Chem., **50**, 1293

Rogalski M.; 1979; 'Wyznaczanie i korelacja termodynamiczna równowagi ciecz-para w serii układów złożonych z węglowodorów i amin aromatycznych', Praca doktorska IChF, Warszawa

Rogalski M., Stryjek R.; 1980; Bull.Acad.Pol.Sci.,Ser.Sci.,Chim., **28**, 139

Rowlinson J.S.; 1969; 'Liquids and Liquid Mixtures', Butterworth Scientific, II Ed.

Rowlinson J.S., Swinton F.L.; 1982; 'Liquids and Liquid Mixtures' Butterworth Scientific, III Ed.

Sada E.,Takahashi K.,Hamada M.; 1977; J.Chem.Eng.Data, **22**, 279

Scatchard G., Hamer W.J.; 1935; J.Am.Chem.Soc., **57**, 1805

Schmidt H.,Jura G.,Hildebrandt J.H.; 1959; J.Phys.Chem., **63**, 297

Schneider G.M.; 1972; Ber.Bunsenges.Phys.Chem., **76**, 325

Schneider G.M.; 1978; A Specialist Periodical Report. Chemical Thermodynamics, Vol 2, Burlington House, London

Schofield P.; 1969; Phys.Rev.Lett., **22** 606

Schofield P., Lister J.D., Ho J.T.; 1969; Phys.Rev.Lett., **23**, 1098

Scott R.L.; 1978; A Specialist Periodical Report. Chemical Thermodynamics, Vol 2, Burlington House, London

Sengers J.V., Levelt-Sengers J.M.H.; 1978; 'Progress in Liquid Physics' C. Croxton Ed. Wiley

Simon M., Knobler C.M.; 1971; J.Chem.Thermodyn., **3**, 657

Simon M., Fanin A.A., Knobler C.M.; 1972; Ber.Bunsenges.Phys.Chem., **76**, 321

Singh R.R., van Hook W.A.; 1987a; J.Chem.Phys., **87**, 6088

Singh R.R., van Hook W.A.; 1987; J.Chem.Phys., **87**, 6097

Skjøld-Jorgensen S., Rasmussen P., Fredenslund Aa.; 1980; Chem.Eng.Sci., **35**, 2389

Skjøld-Jorgensen S., Rasmussen P., Fredenslund Aa.; 1982; Chem.Eng.Sci., **37**, 99

Smirnowa N.A.; 1980; 'Metody termodynamiki statystycznej w chemii fizycznej' PWN, Warszawa

Smith B.D., Ol M., Dewan A., Gierlach M.; 1982a; J.Phys.Chem.Ref.Data, **11**, 941

Smith B.D., Ol M., Dewan A., Gierlach M.; 1982b; J.Phys.Chem.Ref.Data, **11**, 1099

Somayajulu G.R.; 1989; J.Chem.Eng.Data, **34**, 106



http://rcin.org.pl

Sørensen J.M., Artl W.; 1979 ; 'Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection', Vol.1, DACHEMA, Frankfurt/Main

Sørensen J.M., Magnussen T., Rasmussen P., Fredenslund A.; 1979a; Fluid Phase Equil., **2**, 297

Sørensen J.M., Magnussen T., Rasmussen P., Fredenslund A.; 1979b; Fluid Phase Equil., **3**, 47

Spinoli G., Ferloni P.; 1974; Int.DATA Ser.(A), 69

Stanley H.E.; 1971; 'Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena' Oxford Univesity Press

Stein A.,Allen G.F.; 1973; J.Phys.Chem.Ref.Data, **2**, 443

Stryjek R., Łuszczyk M.; 1978a; Bull.Acad.Pol.Sci.,Ser.Sci.,Chim., **26**, 673

Stryjek R., Rogalski M., Treszczanowicz T., Łuszczyk M.; 1978b; Bull. Acad.Pol.Sci.,Ser.Sci.Chim., **26**, 327

Stryjek R., Góral M., Oracz P., Warycha S., Janaszewski B.; 1978c; Bull. Acad.Pol.Sci.,Ser.Sci.Chim., **26**, 689

Stryjek R., Łuszczyk M.; 1980; Pol.J.Chem., **54**, 149

Stryjek R., Łuszczyk M., Fedorko-Antosik M.; 1982; Bull.Acad.Pol.Sci., Ser.Sci.Chim., **29**, 203

Stryjek R., Łuszczyk M.; 1983; Proc.CODATA Conf.,Jachranka, Poland, Ed. P.S.Glaeser

Strzałkowski A., Śliżyński A.; 1978; 'Matematyczne metody opracowania wyników pomiarów' PWN, Warszawa

Szydłowski J, Van Hook A.W.; 1991; Macromolecules, **24**, 4883

Śliwińska-Bartkowiak M.; Pozn.Tow.P.N.,Prace Komisji F.D.R., 1977,**9**,39

Tao L.C.; 1961; Ind.Eng.Chem. **33**, 307

Tsonopulos A.; 1974; AIChE Journal, **20**, 263

TRC; 1973; 'Thermodynamic Tables. Non-Hydrocarbons', Vol.IV, Thermodynamics Research Center, The A&M University System College Station, Texas

Tveekrem J.L., Jacobs D.T.; 1983; Phys.Rev.A, **27**, 2773

Van Ness H.C.; 1964; 'Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions', Pergamon Press

Van Ness H.C., Abbott M.M.; 1982; 'Classical Thermodynamics of Non Electrolyte Solutions. With Applications to Phase Equilibria' McGraw-Hill, New York

Vera J.H., Sayegh S.G., Ratcliff G.A.; 1977; Fluid Phase Equil., **1**, 113

Viner M.R., Smith R.W.; 1981; J.Chem.Soc.,Faraday Trans.2, **77**, 1061

Vnuk F.; 1981; J.Chem.Soc.,Faraday Trans.2, **77**, 1045

Vnuk F.; 1983a; J.Chem.Soc.,Faraday Trans.2, **79**, 41

Vnuk F.; 1983b; J.Chem.Soc.,Faraday Trans.2, **79**, 57

Walker J.S., Vause C.A.; 1980; Phys.Lett.A, **79**, 421

Walker J.S., Vause C.A.; 1983; J.Chem.Phys., **79**, 2860



http://rcin.org.pl

Walker J.S., Goldstein R.E.; 1985; Phys.Lett.A, **112**, 53

Wegner F.J.; 1972; Phys.Rev.B, **5**, 4529

Wheeler J.C., Widom B.; 1968; J.Am.Chem.Soc., **90**, 3064

Wheeler J.C., Widom B.; 1970; J.Chem.Phys., **52**, 5334

Wheeler J.C.; 1972; Ber.Buns.Ges.,Phys.Chem., **76**, 308

Wheeler J.C.; 1975; J.Chem.Phys., **62**, 433

Wheeler J.C.; 1977; Ann.Rev.Phys.Chem., **28**, 411

Wheeler J.C., Andersen G.R.; 1980; J.Chem.Phys., **73**, 5778

Widom B.; 1967; J.Chem.Phys., **46**, 3324

Widom B., Khosla M.P.; 1980; J.Chem.Soc., Faraday Trans.1, **76**, 2043

Wieczorek S.A.; 1976; 'Badanie równowagi ciecz-para metodą statyczną układów {n-heksanol-1 + n-heksan} i {n-dodekanol-1 + n-heksan}', Praca doktorska IChF PAN, Warszawa

Wilson G.M.; 1964; J.Am.Chem.Soc., **86**, 127

Zollweg J.A., Mulholland G.W.; 1972; J.Chem.Phys., **57**, 1021



http://rcin.org.pl

## ZAŁĄCZNIK A

Model Isinga

W 1925 roku Ising zaproponował model do rozwiązania problemu ferromagnetyzmu. Założenia i sposób rozwiązania jest dla nas o tyle interesujący, że mogą być przeniesione na inne zagadnienia związane z występowaniem stanów alternatywnych (Smirnowa, 1980). W zagadnieniach tych sposób rozumowania, poszukiwane wielkości, terminologia są podobne i w związku z tym przedstawiono go w tym załączniku w zarysie.

Energia elektronowa związana z orientacją spinów w węzłach sieci może być zapisana w postaci:

$$E = -\sum_{i<k} J_{ik} s_i s_k \qquad \text{A-1}$$

gdzie zmienna $s_i$ może przyjmować warości ±1, w zależności od orientacji spinu w i-tym węźle, powiedzmy, "w górę" lub "w dół". J jest tzw. całką wymiany i jeśli przyjmiemy, że jest jednakowa dla wszystkicj węzłów, a jej oddziaływanie maleje szybko wraz z odległością to energia wynosi:

$$E = -J\sum_{i<k} s_i s_k \qquad \text{A-2}$$

Stosując przybliżenie Bragga-Williamsa (1936) można wykazać, że występowanie domen magnetycznych jest przemianą drugiego rodzaju.

Jeśli przez $N_A$ oznaczymy liczbę spinów, dla których $s_i = +1$, a przez $N_B$ - liczbę spinów o wartości $s_i = -1$, to całkowita liczba węzłów w układzie wynosi:

$$N = N_A + N_B \qquad \text{A-3}$$

Termodynamiczne prawdopodobieństwo pozwala nam obliczyć entropię układu spinów:

$$W = \frac{N!}{N_A!\ N_B!} \qquad \text{A-4}$$



http://rcin.org.pl

$$S = k \ln W = -k \left( N_A \ln \frac{N_A}{N} + N_B \ln \frac{N_B}{N} \right) \qquad \text{A-5}$$

Parametr uporządkowania jest zdefiniowany następująco:

$$\eta = M/M_\infty = (N_A - N_B)/N \qquad \text{A-6}$$

Przy całkowitym uporządkowaniu, czyli przy ustawieniu wszystkich spinów w jedną stronę $\eta = 1$ natomiast dla całkowitego nieporządku czyli dla $N_A = N_B$ parametr ten wynosi zero. Stąd $N_A/N = 1/2(1 + \eta)$ i $N_B/N = 1/2(1 - \eta)$.

Entropia wyrażona poprzez parametr uporządkowania wynosi więc:

$$S(\eta) = -kN \left\{ \frac{1}{2} (1+\eta) \ln [(1+\eta)/2] + \frac{1}{2} (1-\eta) \ln [(1-\eta)/2] \right\} \qquad \text{A-7}$$

Widać stąd, że wraz z zanikiem uporządkowania ($\eta \to 0$) entropia układu rośnie.

Energia układu spinów wynosi:

$$E = -J ( N_{AA} + N_{BB} - N_{AB} ) = - JNz/2 \qquad \text{A-8}$$

gdzie $N_{IJ}$ oznacza liczbę najbliższych sąsiadów o wartości spinu I lub J, a z jest liczbą koordynacyjną sieci. Liczby zgodnie i przeciwnie skierowanych spinów wynoszą odpowiednio:

$$N_{AA} = zN (1+\eta)^2/8 \qquad \text{A-9}$$

$$N_{BB} = zN (1-\eta)^2/8 \qquad \text{A-10}$$

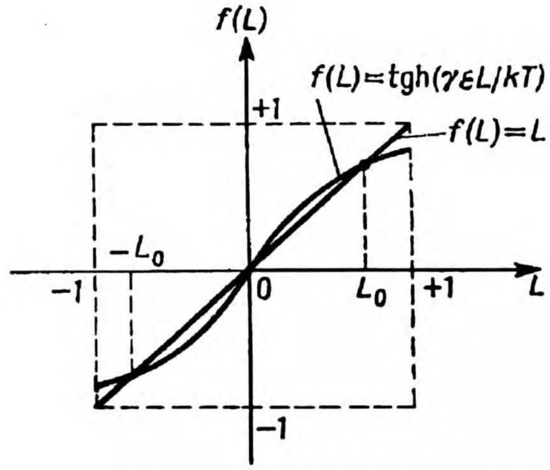
$$N_{AB} = zN (1-\eta)^2/4 \qquad \text{A-11}$$

Jeśli w rozpatrywanym węźle znajduje się spin o pewnym kierunku, to w przypadku ferromagnetyku, istnieje duże prawdopodobieństwo, że sąsiedni z nim spin będzie skierowany w tym samym kierunku. Jest to tzw. uporządkowanie bliskiego zasięgu. Metoda Bragga-Williamsa uwzględnia tylko dalekie uporządkowanie i stąd parametr $\eta$ nazywa się parametrem dalekiego uporządkowania.

Energia swobodna związana z daną konfiguracją spinów, wyrażona jako funkcja parametru uporządkowania wynosi:



http://rcin.org.pl




Rys. A-1. Rozwiązanie graficzne modelu Isinga.

$$F(\eta) = E(\eta) - TS(\eta) =$$

$$-\frac{1}{2}NzJ\eta^2 + NkT\left\{\frac{1}{2}(1+\eta)\ \ln\ [(1+\eta)/2] + \frac{1}{2}(1-\eta)\ \ln\ [(1-\eta)/2]\right\} \quad \text{A-12}$$

W stanie równowagi statystycznej $(\partial F/\partial\eta)_T = 0$. Poprzez zróżniczkowanie otrzymujemy:

$$\frac{zJ}{kT}\eta = \frac{1}{2}\ln\frac{1+\eta}{1-\eta} \quad \text{A-13}$$

$$\eta = \text{tgh}\left(\frac{zJ}{kT}\right)\eta \quad \text{A-14}$$

Podstawiając $\left(\frac{zJ}{kT}\right)\eta = x$ otrzymujemy:

$$\frac{kT}{zJ}x = \text{tgh}(x) \quad \text{A-15}$$

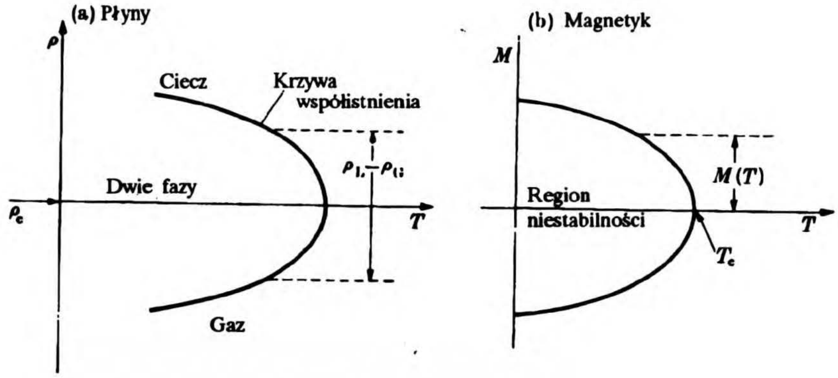
Rozwiązanie przedstawia rysunek A-1. Jak powiedziano, dla temperatury krytycznej wartość parametru uporządkowania wynosi 0, a więc wartość tangensa hiperbolicznego wynosi 1. Stąd:

$$T^c = zJ/k \quad \text{A-16}$$

Jak widać, temperatura krytyczna jest wyrażona za pomocą całki wymiany.



http://rcin.org.pl




Rys. A-2. Krzywa współistnienia dla modelu siatkowego (a) i modelu Isinga (b).

Krzywa namagnesowania wyrażona w postaci parametru uporządkowania w funkcji temperatury zredukowanej ma uniwersalny charakter.

Analogia pomiędzy przedstawionym wyżej rozwiązaniem modelu Isinga a modelem siatkowym cieczy Guggenheima (1952) jest oczywista. Rozwiązanie, określające warunki powstawania krzywej współistnienia i punktu krytycznego jest takie same w obu modelach (wzór 66, Buchowski, 1961) po odpowiednim podstawieniu zmiennej *x*. Podobieństwo to ilustruje rys. B-2.

## Model Barkera-Focka

Historycznie, pierwszym, który podał model termodynamiczny przewidujący istnienie luki zamkniętej, a więc i dolnego punktu krytycznego byli Barker i Fock (1953). Założyli oni istnienie dwóch rodzjów oddziaływań międzycząsteczkowych w układzie dwuskładnikowym. Cząsteczki roztworu umieścili w węzłach sieci o liczbie koordynacyjnej z=6. Każda cząsteczka posiada z kontaktów z czego jeden oddziałuje z sąsiednią molekułą w inny sposób niż pozostałe (z-1) kontaktów. Jeśli cząsteczki różnego typu oznaczymy odpowiednio A i B, a kontakty odpowiednio Ap i Aq oraz Bp i Bq to zaproponowane przez autora oddziaływania i odpowiadające im energie przedstawione są w tablicy A-1.



http://rcin.org.pl

Tablica A-1

Rozkład i rodzaj energii w modelu Barkera.

| Oddziaływanie | Energia |
|---|---|
| Ap-Ap, Ap-Aq, Aq-Aq<br>Bp-Bp, Bp-Bq, Bq-Bq | 0 |
| Ap-Bp | U >0 (odpychanie) |
| Ap-Bq, Aq-Bp, Aq-Bq | U <0 (przyciąganie) |

Potencjały chemiczne składników wyrażone są w postaci:

$$\mu_i = RT\ [(z-1)\ln(\chi_{ip}/x_i\chi_{ip}) + \ln(\chi_{iq}/x_i\chi_{iq}) + \ln x_i] \qquad \text{A-17}$$

gdzie i = A,B. Parametry $\chi_{ip}$ i $\chi_{iq}$ znajdowane są w wyniku rozwiązania układów równań uzyskanych przez Barkera (1952) metodą przybliżenia quasi- chemicznego. Ich forma matemetyczna jest dość skomplikowana i nie jest omawiana.

Z warunków równowagi termodynamicznej dla dwóch współistniejących faz:

$$\mu'_A = \mu''_A \quad \text{oraz} \quad \mu'_B = \mu''_B \qquad \text{A-18}$$

gdzie subskrypty oznaczają poszczególne fazy, oraz warunku stanu krytycznego:

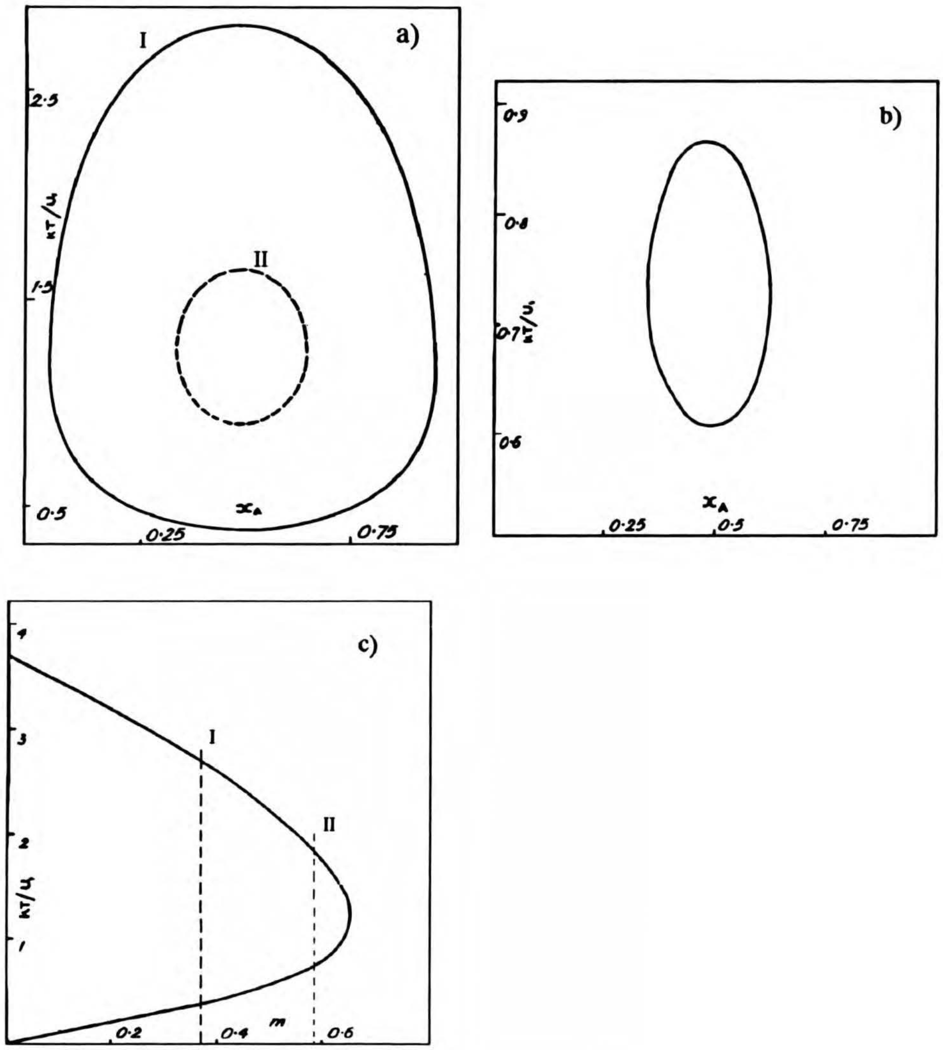
$$d^2F/dx^2 = d^3F/dx^3 = 0 \qquad \text{A-19}$$

gdzie F jest swobodną energią mieszania.

Autorzy, dla warunków symetrycznych tzn. $x_i = 1/2$, uzyskali linię krytyczną jako funkcję zastosowanych energii $U_1$ i $U_2$. Jeśli temperaturę wyrazimy w postaci $U_1/kT$, natomiast stosunek energii przyciągającej i odpychającej w postaci parametru $m = |-U_2|/U_1$ to ich wzajemna zależność daje linię krytyczną przedstawioną na rysunku A-3(c). Rozmiar krzywej jak i jej kształt jest również zależny od liczby koordynacyjnej sieci co



http://rcin.org.pl




Rys. A-3. Zamknięte luki mieszalności obliczone modelem Barkera-Focka dla z = 6 (a) i z=4 (b), oraz linia krytyczna (c) dla z=6.

również przedstawione jest na rysunku. Autorzy również podali kształt i rozmiar luki mieszalności w przestrzeni T-x w zależności od wybranego parametru m. Cięcia lini krytycznej i odpowiadające im luki pokazuje rys. A-3.

## Model Wheelera i Andersena

Każda cząsteczka jest tak pomyślana, że posiada jeden wyróżniony punkt kontaktowy $A_+$ i $B_+$ i $(\omega - 1)$ zwykłych punktów styku $A_o$ i $B_o$ bez względu czy znajduje się w komórce sieci podstawowej czy wtórnej. Od-



http://rcin.org.pl

działywania występują tylko pomiędzy cząsteczkami pierwszego i drugiego rzędu. Przyciąganie, czyli ujemna energia oddziaływania występuje tylko pomiędzy różnymi cząsteczkami w obu rodzajach komórek, lecz tylko gdy możliwe jest oddziaływanie wyróżnione dla cząsteczki drugiego rzędu. Przedstawia to tablica D-1.

Tablica A-2

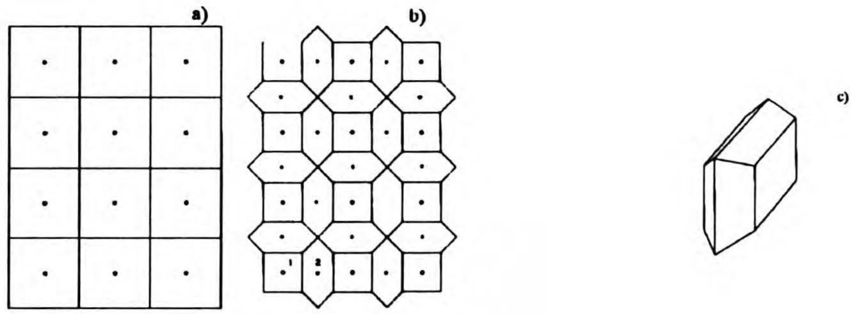
Definicje aktywności energetycznych molekuł w modelu Wheelera i Andersena

| Komórki | | Energia | |
|---|---|---|---|
| I rzędu | II rzędu | | |
| $A_+$ lub $A_o$ | $A_+$ lub $A_o$ | 0 | |
| $B_+$ lub $B_o$ | $B_+$ lub $B_o$ | 0 | |
| $A_+$ lub $A_o$ | $B_o$ | $U_1>0$ | odpychanie |
| $B_+$ lub $B_o$ | $A_o$ | $U_1>0$ | |
| $A_+$ lub $A_o$ | $B_+$ | $U_2<0$ | przyciąganie |
| $B_+$ lub $B_o$ | $A_+$ | $U_2<0$ | |

Jeżeli w komórce drugiego rzędu znajduje się cząsteczka A lub B i posiada najbliższych sąsiadów w dwóch komórkach pierwszego rzędu zarówno A jak i B, wtedy oddzialuje przez specyficzny kontakt energią $U_2$, natomiast pozostałe kontakty energią $U_2$ czyli odpychająco. Gdy najbliższymi sąsiadami są cząsteczki innego typu niż rozważana molekuła, to wtedy posiada ona dwa kontakty o energii $U_1 - U_2$, oraz $(\omega - 2)$ kontaktów o energii $U_1$. Należy zwrócić uwagę, że energia oddziaływania pomiędzy cząsteczkami w komórkach pierwszorzędowych jest niezależna od orientacji cząsteczek. Istotne jest tylko to, czy jest to stan A czy B. Takie uproszczenie pozwala na odniesienie bezpośrednie do modelu Isinga, a przez to do rozwiązania zagadnienia jak dla trójwymiarowego modelu Isinga dla ferromagnetyków. Funkcja podziału jest odpowiednio przekształcona i aktywności składników i temperatura T spełniają rolę pola magnetycznego i temperatury $T_i$ odpowiednio. Równoważne wielkości rozpatrywanego modelu i modelu odniesienia wyrażają się następująco:



http://rcin.org.pl




Rys. A-4. Podstawowa sieć modelu Wheelera i Andersena (a) oraz obraz sieci I i II rzędu (b); obok wygląd komórki II rzędu (c).

$$\lambda = \zeta \left( \frac{\zeta\omega + y}{\omega + \zeta y} \right)^{q/2} \Leftrightarrow \exp\left( \frac{-2H}{kT_i} \right) \qquad \text{A-20}$$

$$\xi = \frac{[\eta_2 + (\omega - 1)\eta_1](1 + \zeta)}{[(\omega + \zeta y)(\zeta\omega + y)]^{1/2}} \Leftrightarrow \exp\left( \frac{-2J}{kT_i} \right) \qquad \text{A-21}$$

gdzie H jest polem magnetycznym, J - całką nakładania modelu Isinga, $\zeta$ jest zdefiniowane jako stosunek aktywności sładnika A i B:

$$\zeta = z_A / z_B \qquad \text{A-22}$$

natomiast

$$y = 2\eta_1\eta_2 + (\omega - 2)\eta_1^2 \qquad \text{A-23}$$

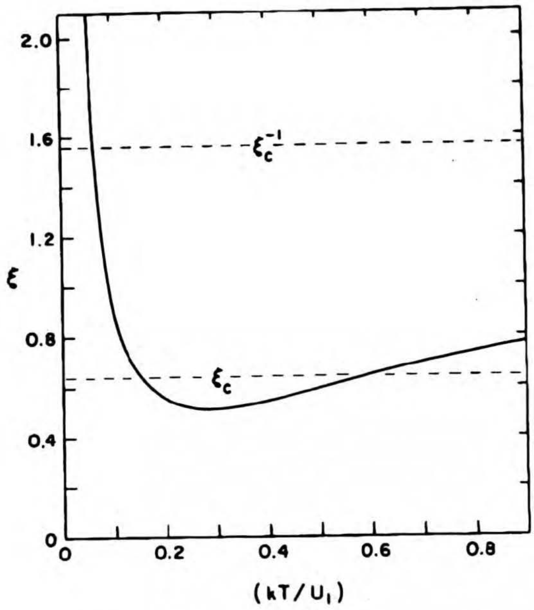
przy czym

$$\eta_1 = \exp(-U_1/kT) \quad \text{i} \quad \eta_2 = \exp(-U_2/kT). \qquad \text{A-24}$$

Przejście fazowe w modelu isinga ma miejsce przy zerowym polu magnetycznym H = 0. Wielkość $\lambda$ odgrywa rolę pola magnetycznego i musi posiadać wartość 1. Dla tego warunku wyrażeni na $\xi$ przyjmuje postać:



http://rcin.org.pl




Rys. A-5. Zależność parametru $\xi$ od temperatury.

$$\xi = 2\eta_2 \frac{1 + (\omega - 1)\,\eta_1/\eta_2}{\omega + 2\eta_1\eta_2 + (\omega - 2)\eta_1^2} \qquad \text{A-25}$$

Dla prostej, trójwymiarowej sieci stwierdzono, że istnieje pewna krytyczna wartość parametru $\xi_c = 0.64183$, poniżej której następuje rozpad na dwie fazy. Ta niższa wartość występuje w pewnym zakresie temperatur dla odpowiednio dobranych wartości energii $U_1$ i $U_2$. Przez analogię do magnetyzacji jako parametru uporządkowania w modelu Isinga, składy równowagowe oblicza się wykorzystując jej nieciągłość.

$$x = x_A + \frac{1}{2} \pm \frac{m_o(\xi)}{2 + q}\left(1 + \frac{1}{2}q\,\frac{\omega - y}{\omega + y}\right) \qquad \text{A-26}$$

gdzie

$$x_A \equiv N_A/(N_A + N_B). \qquad \text{A-27}$$

Model Walkera i Vause

W tym modelu cząsteczki umieszczone są w d wymiarowej sieci. Analogicznie do modelu Isinga zmienna $s_i$ przyjmuje wartości ±1, w zależności



http://rcin.org.pl

od tego jakiego rodzaju molekuła znajduje się w i-tym węźle. Ponadto każdą cząsteczkę charakteryzuje druga zmienna $\sigma$, która może przyjmować wartości 1,2,3...q. Zmienna ta informuje o orientacji cząsteczki. Wynika stąd, że cząsteczka może mieć q wyróżnionych kierunków oddziaływania. Cząsteczki oddziałują ze sobą poprzez następujący hamiltonian:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}\sum_{<ij>} (1 - s_i s_j) [K_2 + (K_1 - K_2)\delta_{\sigma_i \sigma_j}] \qquad \text{A-28}$$

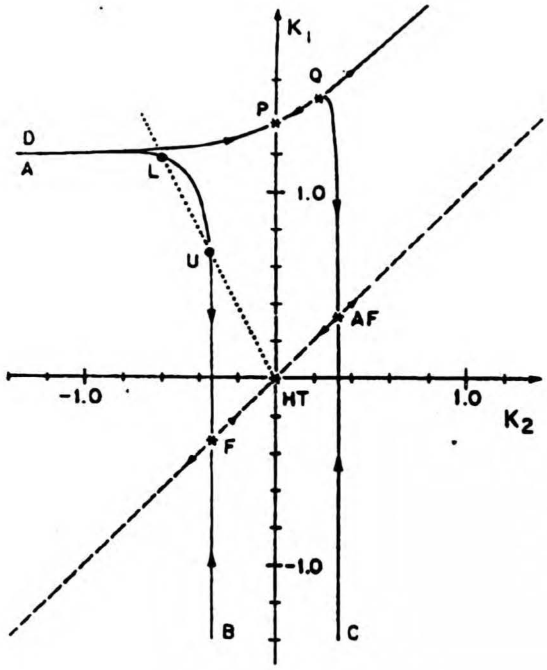
gdzie $\delta$ jest deltą Kroneckera przyjmującą wartość 1 dla jednakowych wartości $\sigma_i$ i 0 dla pozostałych. Taka konstrukcja hamiltonianu pozwala określić w prosty sposób warynki oddziaływania najbliższych sąsiadów w sieci. Jeśli sąsiednie cząsteczki są tego samego typu, wartość czynnika $(1 - s_i s_j)$ wynosi 0 i cząsteczki nie oddziałują. W przypadku różnych molekuł, elcz gdy ich względne orientacje są różne, co wyraża się różnymi warościami zmiennej $\sigma$, cząsteczki oddziałują ze sobą siłą odpychającą $K_2$. Natomiast w przypadku różnych warości zmiennej spinowej i takiego samego stanu wewnętrznego molekuł oddziaływanie jest przyciągające $K_1$.

Model ten jest rozwiązany pod względem mechaniki statystycznej przybliżeniem Migdal-Kadanoff'a z zastosowaniem metody renormalizacji grup, w której współczynnik przeskalowania sieci wynosi 3. Uzyskany diagram fazowy w przestrzeni parametrów pokazany jest na rysunku A-6.

Obszar, którego centalnym punktem jest HT obejmuje układ jednofazowy czyli stan całkowitego wymieszania. Na lewo od krzywej AB znajduje się obszar ciekły dwufazowy, najbardziej dla nas interesujący. Przedstawiony diagram fazowy pozwala określić występowanie przejścia fazowego dla pewnych stałych watrości parametrów $K_1$ i $K_2$, które są scharakteryzowane przy pomocy parametru $R = -K_1/K_2$.



http://rcin.org.pl




Rys. A-6. Diagram fazowy w przestrzenie parametrów modelu Walkera-Vause.

Punkty charakterystyczne oznaczają:

HT - punkt wysokotemperaturowy; początek układu odpowiadający temepraturze nieskończonej,

F - punkt krytyczny przejścia ferromagnetycznego

AF - jak wyżej dla antyferromagnetyków

P - 2q-stanowy model Pott'a

Q - punkt multikrytyczny

U - górny punkt krytyczny mieszalności

L - dolny punkt krytyczny mieszalności

Przedstawiony hamiltonian (A-28) ma pewne ogóle własności:

1. $K_1 = K_2 = K$

W tym przypadku redukuje się on do:

$$\mathcal{H} = 1/2\ K\ \Sigma' (1 - s_i s_j) \qquad \text{A-29}$$

czyli sprowadza się do modelu Isinga, omówionego wcześniej.

2. $K_2 = 0$



http://rcin.org.pl

$$\mathcal{H} = 1/2\, K_1\, \Sigma'(1 - s_i s_j)\delta_{\sigma i \sigma j} \quad \text{A-30}$$

W punkcie P następuje krystalizacja mieszaniny cząsteczek A i B

3. $K_1 \neq |K_2|$, lecz $K_2 < 0$

Ten przypadek wykorzystuje pełną postać hamiltonianu. Określa on miejsce na diagramie fazowym, w którym występuje i zanika przejście fazowe ciecz-ciecz.

Przedstawiona na rys. A-6 linia kropkowana (oznaczająca wspomnianą, stałą wartość parametru R) wyznacza na lini krytycznej A-F-B występowanie dolnego i górnego punktu krytycznego mieszalności. Jej przecięcie się z linią D-P-Q oznacza wejście w obszar występowania mieszaniny cząsteczek A i B w fazie stałej.

Rozwiązanie tego, czyli znalezienie współistniejących składów sprowadza sią, podobnie jak w modelu Wheelera i Andersena do przypisania wielkości obliczonych za pomocą hamiltonianu wielkościom charakterystycznym (magnetyzacji) modelu Isinga.

$$x = \frac{1 \pm \Delta m}{2} \quad \text{A-31}$$

$$\Delta m(K_1, K_2) = \frac{(8q^2 + Z^0)}{9Z^0} \Delta m(K'_1, K'_2) \quad \text{A-32}$$

Czynnik $Z^0$, oraz pochodne wielkości energetyczne oblicza się przy pomocy wzorów rekurencyjnych podanych przez autorów. q pełni rolę liczby koorrdynacyjnej, jak to powiedziano w rozdz. IV-4.2.



http://rcin.org.pl

## ZAŁĄCZNIK B

Metoda Tao

Metoda obliczania równowagi ciecz-para stosująca numeryczne całkowanie równania Gibbsa-Duhema dla procesu izobaryczno-izotermicznego nosi nazwę metody Tao (1961). Próba zastosowania jej w tej pracy wynikała z tego, że nie wymaga ona ztosowania konkretnego wyrażenia na $G^E$, a przez to, konkretnego modelu.

Dla układu dwuskładnikowego równanie III-14 może być zapisane następująco:

$$\left(\frac{x_1 P_1^0}{\phi_1 P}\right)\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) + \left(\frac{x_2 P_2^0}{\phi_2 P}\right) = \frac{1}{\gamma_2} \qquad \text{B-1}$$

Równanie to zawiera tylko dwie niewiadome $\gamma_1$ i $\gamma_2$. Z drugiej strony wiadomo, że:

$$\Delta G^E/RT = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \qquad \text{B-2}$$

$$G^E/RT\big|_{x_1^n} - G^E/RT\big|_{x_1^{(n-1)}} = \Delta G^E/RT = \int_{x_1^n}^{x_1^{n+1}} \left( \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} + \Gamma \right) dx_1 \qquad \text{B-3}$$

gdzie $\Gamma = \frac{V^E dP}{RTdx}$ dla warunków izotermicznych; subskrypt n oznacza, że wartość obliczana jest w punkcie n o składzie $x_1^n$. Stosując całkowanie numeryczne metodą trapezów uzyskujemy

$$\epsilon(n-1/2)\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)_{n\epsilon} = \ln(1/\gamma_2)\big|_{n\epsilon} + \epsilon(n-1/2)\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)_{(n-1)\epsilon} -$$

$$\ln(1/\gamma_2)\big|_{(n-1)\epsilon} + (\Gamma\big|_{n\epsilon} + \Gamma_{(n-1)\epsilon})(\epsilon/2) \qquad \text{B-4}$$

Odpowiednia transformacja i sumowanie prowadzi do wzorów na składniki równania b-4, które rozwiązuje się ze względu na stosunek współczynników aktywności. Dla warunków startowych $x_1 = 0$, $\Gamma = 0$, i $\gamma_2 =$



http://rcin.org.pl

1.

$$\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)^{(n-1/2)\epsilon} = C_n A_n \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)_{n\epsilon} + C_n B_n \qquad \text{B-5}$$

$$C_n = C_{n-1}\left\{\exp[(\Gamma|_{n\epsilon} + \Gamma|_{(n-1)\epsilon})\epsilon/2] \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)^{\epsilon}_{(n-1)\epsilon}\right\} \qquad \text{B-6}$$

$$A_n = \frac{n\epsilon\, P_1^0}{\phi_1 P} \qquad B_n = \frac{(1-n\epsilon)\, P_2^0}{\phi_2 P} \qquad \text{B-7}$$

Obliczenia rozpoczyna się od wygładzenia danych prężności pary w funkcji składu za pomocą np wielomianu. Umożliwia to interpolację wektora n prężności dla $n\epsilon$ składów konieczną do numerycznego całkowania. Należy również wyestymować wartość granicznego współczynnika pierwszego składnika . Tao w swej pracy zaproponował wyrażenia podanego przez Gautreaux i Goatesa (1955).

$$\gamma_1^{\infty} = \frac{P}{P_1^0}\left[1 + \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_T\Big|_{x_1=0}\left(\frac{1}{P}\right)\right] \qquad \text{B-8}$$

Metoda ta została zaproponowana 30 lat temu, lecz nie zyskała popularności wobec szybkiego rozwoju równań korelacyjnych i metod obliczeniowych z jednej strony oraz jej niedogodności - z drugiej. Wymienione niedogodności to konieczność aproksymacji zmierzonego ciśnienia względem składu za pomocą jakiegoś wyrażenia matematycznego, konieczność estymacji granicznego współczynnika aktywności któregoś ze składników na podstawie danych dość dalekich od stężeń granicznych. Ponadto, obecność punktu azeotropowego powoduje rozbieżność w trakcie optymalizacji, co wymaga sztucznych zabiegów w celu przywrócenia zbieżności.

Metoda MGC

Metoda Mixona-Gumowskiego-Carpentera (Mixon i wsp., 1965), zwana dalej metodą MGC, powstała m.in. w calu, jak piszą autorzy, umożliwieniu obliczeń układów trój i więcej składnikowych bez konieczności stosowania *explicite* wyrażenia na $G^E$. Funkcja ta jest przybliżana za pomocą wyrażeń III-1 i III-2 dla przypadku ogólnego (układ wieloskładnikowy) . Wzór na ciśnienie całkowite nad roztworem N składnikowym przyjmuje postać:



http://rcin.org.pl

$$P = \sum_{k=1}^{N-1} x_k P_k^0 \exp\left(G + \frac{\partial G}{\partial x_k} - \sum_{i=1}^{N-1} x_i \frac{\partial G}{\partial x_i}\right) + x_N P_N^0 \exp\left(G - \sum_{i=1}^{N-1} x_i \frac{\partial G}{\partial x_i}\right) \qquad \text{B-9}$$

gdzie $G = G^E/RT$.

Równanie to jest rozwiązywane, podobnie jak w metodzie Tao, przez obliczenie, w pierwszym etapie, wektora ciśnień nad roztworem z interwałem $\epsilon_k$ dla składów $x_k = n\epsilon_k$. Wartości pochodnych są przybliżane pochodnymi numerycznymi:

$$\frac{\partial G}{\partial x_k} = \frac{G(n\epsilon_k + \epsilon) - G(n\epsilon_k - \epsilon)}{2\epsilon} \qquad \text{B-10}$$

Wartości w nawiasach stanowią indeksy wektora funkcji G(n). Podstawiając B-10 do B-9 otrzymujemy:

$$P(n\epsilon_k) = \sum_{k=1}^{N-1} n\epsilon_k P_k^0 \exp\left(G + \frac{G(n\epsilon_k + \epsilon) - G(n\epsilon_k - \epsilon)}{2\epsilon} - \sum_{i=1}^{N-1} n\epsilon_i \frac{G(n\epsilon_i + \epsilon) - G(n\epsilon_i - \epsilon)}{2\epsilon}\right)$$

$$+ x_N P_N^0 \exp\left(G - \sum_{i=1}^{N-1} n\epsilon_i \frac{G(n\epsilon_i + \epsilon) - G(n\epsilon_i - \epsilon)}{2\epsilon}\right) \qquad \text{B-11}$$

Wartość G jest obliczane iteracyjnie i *n*-ta poprawka jej estymaty $g^{(n)}$ obliczana jest ze wzoru wiążącego *n*-te przybliżenie ciśnienia całkowitego wzorem:

$$-\frac{p_1^{(n)} - p_1^{id}}{2\epsilon} g(k-1) + P^{(n)}(k)g(k) + \frac{p_1^{(n)} - p_1^{id}}{2\epsilon} g(k-1)$$

$$= P(k) - P^{(n)}(k) \qquad \text{B-12}$$

Wektor poprawek g z rozwiązania układu M równań tworzących macierz trójprzekątniową, której elementy są zdefiniowane następująco:

$$A^{(n)} = -\frac{p_1^{(n)} - p_1^{id}}{2\epsilon} \qquad B^{(n)} = P^{(n)} \qquad C^{(n)} = -A^{(n)} \qquad \text{B-13}$$

Rozwiązanie układu równań:



http://rcin.org.pl

$$\begin{bmatrix} B^{(n)}_{(1)} & C^{(n)}_{(1)} & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ A^{(n)}_{(2)} & B^{(n)}_{(2)} & C^{(n)}_{(2)} & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & A^{(n)}_{(3)} & B^{(n)}_{(3)} & C^{(n)}_{(3)} & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & A^{(n)}_{(M)} & B^{(n)}_{(M)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g(1) \\ g(2) \\ g(3) \\ \cdot \\ g(M) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} P(1)-P^{(n)}_{(1)} \\ P(2)-P^{(n)}_{(2)} \\ P(3)-P^{(n)}_{(3)} \\ \cdot \\ P(M)-P^{(n)}_{(M)} \end{bmatrix} \qquad \text{B-14}$$

daje wektor g(i), który dodaje się do aktualnego wektora G(i). Iteracje przerywa się, gdy suma elementów wektora $P(i)-P^{(n)}_{(i)}$ nie zmienie się o określoną wartość.

Metoda ta posiada podobne ograniczenia co metoda Tao aczkolwiek jest często stosowana przez grupę B.D.Smitha do układów wykazujących niewielkie odchylenia od doskonałości (np. Khurma i wsp.; 1983).



http://rcin.org.pl

## ZAŁĄCZNIK C

W niniejszym załączniku przedstawione są wzory na pierwszą, drugą, trzecią i czwartą pochodną względem składu wyrażeń na nadmiarową energię Gibbsa stosowanych w tej pracy.

$$Q^{id} = G^{id}/RT$$

$$dx_i = \frac{\partial x_i}{\partial x_1} = 1, -1 \qquad i, j=1,2$$

$$Q = \sum_i x_i \ln x_i$$

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = \sum_i \left( dx_i \ln x_i + 1 \right)$$

$$\frac{\partial Q^k}{\partial x^k} = \sum \left[ - \left( \frac{dx_i}{x_i} \right)^{k-1} \right] \qquad k = 2, 3, 4$$

Redlich-Kister

$$Q = G^E/RT$$

$$Q = x(1 - x) \sum_i A_i (1 - 2x)^{(i-1)}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = \sum_i A_i (1 - 2x)^i - 2x(1 - x) \sum_i A_i (i-1)(1 - 2x)^{(i-2)}$$

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial x^2} = - 2 \left\{ \sum_i A_i i(1 - 2x)^{(i-1)} + \sum_i A_i (i-1)(1 - 2x)^{(i-1)} + - 2x(1 - x) \sum_i A_i (i-1)(i-2)(1 - 2x)^{(i-3)} \right\}$$



http://rcin.org.pl

$$\frac{\partial^3 Q}{\partial x^3} = 4 \left\{ \sum_i A_i i(i-1)(1 - 2x)^{(i-2)} + \right.$$
$$+ \sum_i A_i (i-1)(i-2)(1 - 2x)^{(i-2)} +$$
$$+ \sum_i A_i (i-1)^2(1 - 2x)^{(i-2)} +$$
$$\left. - 2x(1 - x) \sum_i A_i (i-1)(i-2)(i-3)(1 - 2x)^{(i-4)} \right\}$$

$$\frac{\partial^4 Q}{\partial x^4} = -8 \left\{ \sum_i A_i i(i-1)(i-2)(1 - 2x)^{(i-3)} + \right.$$
$$+ \sum_i A_i (i-1)(i-2)(i-3)(1 - 2x)^{(i-3)} +$$
$$+ \sum_i A_i (i-1)(i-2)^2(1 - 2x)^{(i-3)} +$$
$$+ \sum_i A_i (i-1)^2(i-2)(1 - 2x)^{(i-2)} +$$
$$\left. - 2x(1 - x) \sum_i A_i (i-1)(i-2)(i-3)(i-4)(1 - 2x)^{(i-5)} \right\}$$

NRTL

$Q = G^E/RT$

$\tau_{ij} = C_{ij}/RT \qquad G_{ij} = \exp[-\alpha\tau_{ij}]$

$S1 = \sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji} \qquad S2 = \sum_j x_j G_{ji}$

$$Q = \sum_i x_i \frac{S1}{S2}$$

$S3 = \sum_j dx_j \tau_{ji} G_{ji} \qquad S4 = \sum_j dx_j G_{ji}$



http://rcin.org.pl

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = \sum_i \left[ dx_i \frac{S1}{S2} + x_i \left( \frac{S3}{S2} - \frac{S1 \cdot S4}{S2^2} \right) \right]$$

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial x^2} = 2 \sum_i \left[ dx_i \left( \frac{S3}{S2} - \frac{S1 \cdot S4}{S2^2} \right) - x_i \left( \frac{S3 \cdot S4}{S2^2} - \frac{S1 \cdot S4^2}{S2^3} \right) \right]$$

$$\frac{\partial^3 Q}{\partial x^3} = 6 \sum_i \left[ dx_i \left( - \frac{S3 \cdot S4}{S2^2} + \frac{S1 \cdot S4^2}{S2^3} \right) - x_i \left( - \frac{S3 \cdot S4^2}{S2^3} + \frac{S1 \cdot S4^3}{S2^4} \right) \right]$$

$$\frac{\partial^4 Q}{\partial x^4} = 24 \sum_i \left[ dx_i \left( \frac{S3 \cdot S4^2}{S2^3} - \frac{S1 \cdot S4^3}{S2^4} \right) - x_i \left( \frac{S3 \cdot S4^3}{S2^4} - \frac{S1 \cdot S4^4}{S2^5} \right) \right]$$

<u>UNIQUAC</u>

$$Q = G^E/RT$$

$$Q = Q_{comb} + Q_{res}$$

$$Q_{comb} = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i}$$

$$Q_{res} = - \sum_i q_i x_i \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \qquad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}$$

$$\tau_{ji} = \exp[-(u_{ji} - u_{ii})/RT]$$



http://rcin.org.pl

# ZAŁĄCZNIK D

Prężności pary układu {benzen(1) + cykloheksan(2)} w funkcji temperatury dla poszczególnych próbek. Kolumna trzecia zawiera odchylenia od równania Antoine'a, którego współczynniki wraz z odchyleniem standardowym podane są w tablicach. Punkty oznaczone gwiazdką zostały usunięte z korelacji.



http://rcin.org.pl

Tablica D-1.

| Cykloheksan | | | bc0968 | | | bc1342 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A=13.852715<br>B=2828.446<br>C=47.529<br>RMSD=0.009 kPa | | | A=13.984061<br>B=2893.883<br>C=43.650<br>RMSD=0.006 kPa | | | A=14.093450<br>B=2950.982<br>C=40.788<br>RMSD=0.005 kPa | | |
| T/K | P(kPa) | δP | T/K | P(kPa) | δP | T/K | P(kPa) | δP |
| 293.198 | 10.366 | -.009 | 293.174 | 10.881 | .006 | 313.182 | 26.049 | .001 |
| 293.188 | 10.374 | .004 | 293.173 | 10.875 | .001 | 313.179 | 26.043 | -.002 |
| 293.203 | 10.380 | .003 | 293.173 | 10.878 | .003 | 313.177 | 26.044 | .000 |
| 298.197 | 13.053 | .001 | 298.207 | 13.677 | -.000 | 293.165 | 11.030 | -.001 |
| 298.197 | 13.051 | -.002 | 293.171 | 10.874 | .001 | 293.164 | 11.032 | .001 |
| 298.197 | 13.053 | .000 | 293.171 | 10.875 | .002 | 293.164 | 11.032 | .001 |
| 303.176 | 16.260 | -.001 | 293.182 | 10.879 | .000 | 298.188 | 13.859 | .000 |
| 303.176 | 16.262 | .002 | 298.196 | 13.669 | -.002 | 298.188 | 13.857 | -.002 |
| 303.175 | 16.266 | .005 | 298.197 | 13.670 | -.001 | 298.188 | 13.857 | -.001 |
| 308.198 | 20.129 | .005 | 298.197 | 13.671 | -.000 | 303.167 | 17.226 | -.001 |
| 308.198 | 20.131 | .006 | 303.176 | 17.002 | -.002 | 303.167 | 17.228 | .001 |
| 308.198 | 20.133 | .009 | 303.176 | 17.003 | -.001 | 303.167 | 17.229 | .003 |
| 313.185 | 24.677 | .006 | 303.176 | 17.002 | -.002 | 303.168 | 17.229 | .002 |
| 313.185 | 24.678 | .008 | 308.199 | 21.010 | -.003 | 308.190 | 21.281 | .002 |
| 313.185 | 24.679 | .008 | 308.153 | 20.971 | -.002 | 308.191 | 21.281 | .001 |
| 318.211 | 30.081* | .017 | 308.153 | 20.970 | -.003 | 308.190 | 21.279 | .001 |
| 318.211 | 30.069 | .006 | 313.165 | 25.700 | -.004 | 313.176 | 26.041 | -.001 |
| 318.211 | 30.064 | .001 | 313.164 | 25.699 | -.005 | 313.177 | 26.042 | -.001 |
| 323.191 | 36.318 | .008 | 313.164 | 25.698 | -.006 | 313.177 | 26.041 | -.002 |
| 323.190 | 36.307 | -.001 | 318.184 | 31.273 | -.007 | 318.197 | 31.681 | -.003 |
| 323.191 | 36.307 | -.003 | 318.186 | 31.276 | -.007 | 318.197 | 31.683 | -.001 |
| 328.208 | 43.637* | .017 | 318.186 | 31.276 | -.006 | 318.197 | 31.679 | -.005 |
| 328.212 | 43.623 | .003 | 323.167 | 37.756 | .008 | 323.180 | 38.219 | -.006 |
| 328.208 | 43.627 | .007 | 323.168 | 37.756 | .008 | 323.179 | 38.218 | -.006 |
| 333.183 | 51.984 | -.003 | 323.168 | 37.758 | .011 | 323.179 | 38.220 | -.005 |
| 333.183 | 51.982 | -.005 | 328.186 | 45.318 | .008 | 328.198 | 45.883 | .006 |
| 333.182 | 51.990 | .004 | 328.185 | 45.316 | .008 | 328.198 | 45.886 | .009 |
| 338.201 | 61.665 | -.014 | 328.185 | 45.319 | .011 | 328.198 | 45.882 | .005 |
| 338.200 | 61.670 | -.007 | 333.161 | 53.964 | .001 | 333.176 | 54.644 | .004 |
| 338.199 | 61.680 | .005 | 333.161 | 53.968 | .005 | 333.176 | 54.641 | .001 |
| 343.197 | 72.701 | -.001 | 333.162 | 53.966 | .000 | 333.175 | 54.639 | -.000 |
| 343.200 | 72.702 | -.006 | 338.177 | 63.981 | .004 | 338.191 | 64.785 | .007 |
| 343.198 | 72.699 | -.004 | 338.176 | 63.975 | -.001 | 338.192 | 64.788 | .009 |
| | | | 338.177 | 63.984 | .006 | 338.202 | 64.811 | .010 |
| | | | 343.200 | 75.430 | -.005 | 343.191 | 76.315 | -.010 |
| | | | 343.198 | 75.416 | -.016 | 343.192 | 76.316 | -.012 |
| | | | 343.198 | 75.421 | -.010 | 343.192 | 76.324 | -.005 |



http://rcin.org.pl

Tablica D-1. (c.d.)

| bc1403 | | | bc2453 | | | bc3443 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A=14.110607<br>B=2959.034<br>C=40.328<br>RMSD=0.005 kPa | | | A=14.236172<br>B=3021.716<br>C=37.179<br>RMSD=0.004 kPa | | | A=14.299423<br>B=3050.100<br>C=35.801<br>RMSD=0.004 kPa | | |
| T/K | P(kPa) | δP | T K | P(kPa) | δP | T K | P(kPa) | δP |
| 293.172 | 11.107 | -.000 | 293.158 | 11.375 | -.003 | 293.165 | 11.564 | -.002 |
| 293.172 | 11.106 | -.001 | 293.159 | 11.377 | -.001 | 293.164 | 11.565 | -.001 |
| 293.172 | 11.107 | .000 | 293.157 | 11.375 | -.002 | 293.163 | 11.563 | -.002 |
| 298.197 | 13.954 | .001 | 298.186 | 14.279 | -.004 | 298.188 | 14.506 | -.006 |
| 298.198 | 13.952 | -.000 | 298.188 | 14.285 | .001 | 298.188 | 14.513 | .001 |
| 298.198 | 13.954 | .001 | 298.194 | 14.289 | .001 | 298.188 | 14.512 | .000 |
| 303.177 | 17.341 | .000 | 303.167 | 17.747 | .007 | 303.167 | 18.026 | .006 |
| 303.177 | 17.342 | .002 | 303.167 | 17.742 | .002 | 303.168 | 18.023 | .003 |
| 303.177 | 17.341 | .001 | 303.167 | 17.743 | .003 | 303.168 | 18.023 | .003 |
| 308.199 | 21.416 | .001 | 308.189 | 21.896 | -.001 | 308.190 | 22.240 | .001 |
| 308.199 | 21.418 | .003 | 308.189 | 21.900 | .002 | 308.191 | 22.242 | .004 |
| 308.199 | 21.415 | -.001 | 308.189 | 21.898 | .001 | 308.191 | 22.240 | .001 |
| 313.184 | 26.203 | -.002 | 313.175 | 26.784 | .001 | 313.178 | 27.196 | -.005 |
| 313.184 | 26.203 | -.002 | 313.175 | 26.782 | -.001 | 313.178 | 27.200 | .000 |
| 313.185 | 26.205 | .000 | 313.175 | 26.785 | .002 | 313.178 | 27.200 | .001 |
| 318.205 | 31.875 | -.002 | 318.197 | 32.572 | -.000 | 318.197 | 33.070 | -.000 |
| 318.206 | 31.873 | -.005 | 318.198 | 32.573 | .000 | 318.198 | 33.076 | .005 |
| 318.206 | 31.875 | -.003 | 318.197 | 32.570 | -.002 | 318.198 | 33.071 | -.001 |
| 323.191 | 38.452 | -.006 | 323.181 | 39.275 | -.010 | 323.180 | 39.878 | -.003 |
| 323.191 | 38.449 | -.010 | 323.180 | 39.278 | -.005 | 323.179 | 39.876 | -.004 |
| 323.191 | 38.450 | -.009 | 323.180 | 39.277 | -.006 | 323.180 | 39.877 | -.004 |
| 328.208 | 46.162 | .012 | 328.198 | 47.139 | .006 | 328.198 | 47.854 | .005 |
| 328.208 | 46.159 | .010 | 328.198 | 47.135 | .003 | 328.199 | 47.849 | -.002 |
| 328.208 | 46.162 | .012 | 328.199 | 47.138 | .003 | 328.198 | 47.850 | .001 |
| 333.181 | 54.955 | .004 | 333.174 | 56.124 | .003 | 333.174 | 56.970 | -.004 |
| 333.184 | 54.961 | .006 | 333.175 | 56.124 | .001 | 333.174 | 56.972 | -.003 |
| 333.183 | 54.961 | .006 | 333.174 | 56.124 | .002 | 333.174 | 56.971 | -.004 |
| 338.198 | 65.141 | -.005 | 338.190 | 66.526 | -.003 | 333.174 | 56.974 | .001 |
| 338.200 | 65.146 | -.003 | 338.192 | 66.529 | -.004 | 338.191 | 67.543 | -.000 |
| 338.201 | 65.150 | -.001 | 338.191 | 66.525 | -.004 | 338.193 | 67.542 | -.005 |
| 343.203 | 76.760 | -.006 | 343.192 | 78.389 | -.002 | 338.192 | 67.541 | -.006 |
| 343.201 | 76.759 | -.002 | 343.192 | 78.398 | .007 | 343.192 | 79.597 | .007 |
| 343.201 | 76.760 | -.002 | 343.191 | 78.393 | .003 | 343.192 | 79.599 | .010 |
| | | | | | | 343.191 | 79.589 | .002 |



http://rcin.org.pl

Tablica D-1. (c.d.)

| bc4222 | | | bc4730 | | | bc5114 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A=14.330348<br>B=3062.973<br>C=35.245<br>RMSD=0.006 kPa | | | A=14.323835<br>B=3057.272<br>C=35.550<br>RMSD=0.004 kPa | | | A=14.349177<br>B=3069.584<br>C=35.066<br>RMSD=0.005 kPa | | |
| T/K | P(kPa) | δP | T/K | P(kPa) | δP | T/K | P(kPa) | δP |
| 293.18 | 11.651 | -.002 | 293.206 | 11.685 | .002 | 293.185 | 11.666 | -.005 |
| 293.181 | 11.650 | -.001 | 293.178 | 11.664 | -.003 | 293.184 | 11.669 | -.001 |
| 293.182 | 11.650 | -.002 | 293.187 | 11.668 | -.004 | 293.184 | 11.666 | -.004 |
| 293.181 | 11.648 | -.003 | 298.209 | 14.647 | .001 | 298.198 | 14.633 | -.005 |
| 298.207 | 14.616 | -.004 | 298.209 | 14.651 | .006 | 298.209 | 14.643 | -.002 |
| 298.206 | 14.620 | .001 | 298.209 | 14.645 | .000 | 298.208 | 14.643 | -.002 |
| 298.206 | 14.617 | -.002 | 298.209 | 14.645 | -.000 | 303.190 | 18.196 | .007 |
| 303.189 | 18.161 | .006 | 303.188 | 18.188 | .002 | 303.190 | 18.191 | .002 |
| 303.190 | 18.156 | .000 | 303.188 | 18.188 | .002 | 303.210 | 18.205 | .001 |
| 303.190 | 18.156 | .000 | 303.188 | 18.184 | -.002 | 308.213 | 22.456 | .005 |
| 308.213 | 22.411 | .005 | 308.211 | 22.438 | -.007 | 308.213 | 22.452 | .002 |
| 308.213 | 22.409 | .002 | 308.211 | 22.445 | -.001 | 308.213 | 22.454 | .002 |
| 308.213 | 22.409 | .002 | 308.211 | 22.447 | .001 | 313.199 | 27.460 | -.002 |
| 313.200 | 27.409 | .006 | 313.198 | 27.449 | -.004 | 313.199 | 27.463 | .001 |
| 313.200 | 27.410 | .006 | 313.198 | 27.455 | .001 | 313.199 | 27.462 | .000 |
| 313.200 | 27.405 | .002 | 313.199 | 27.457 | .002 | 318.221 | 33.397 | -.002 |
| 313.200 | 27.405 | .001 | 318.218 | 33.388 | .005 | 318.221 | 33.401 | .002 |
| 318.221 | 33.319 | -.002 | 318.217 | 33.384 | .002 | 318.221 | 33.403 | .005 |
| 318.220 | 33.320 | .001 | 318.217 | 33.383 | .001 | 323.204 | 40.290 | .004 |
| 318.220 | 33.320 | .000 | 323.201 | 40.259 | -.004 | 323.204 | 40.288 | .003 |
| 323.201 | 40.181 | -.000 | 323.200 | 40.263 | .002 | 323.204 | 40.290 | .004 |
| 323.201 | 40.180 | -.001 | 323.201 | 40.261 | -.001 | 328.222 | 48.340 | -.004 |
| 323.201 | 40.180 | -.001 | 328.218 | 48.301 | -.008 | 328.221 | 48.342 | -.000 |
| 328.221 | 48.212 | -.001 | 328.218 | 48.304 | -.004 | 328.222 | 48.340 | -.005 |
| 328.219 | 48.207 | -.004 | 328.219 | 48.306 | -.004 | 333.198 | 57.582 | .004 |
| 328.221 | 48.208 | -.006 | 333.194 | 57.536 | .010 | 333.198 | 57.569 | -.008 |
| 333.196 | 57.398 | -.011 | 333.192 | 57.522 | -.001 | 333.197 | 57.572 | -.004 |
| 333.196 | 57.400 | -.009 | 333.193 | 57.529 | .005 | 338.213 | 68.263 | -.006 |
| 333.195 | 57.400 | -.007 | 338.209 | 68.199 | -.000 | 338.215 | 68.260 | -.012 |
| 338.211 | 68.035* | -.025 | 338.209 | 68.199 | -.000 | 338.214 | 68.270 | -.000 |
| 338.213 | 68.055 | -.008 | 338.209 | 68.201 | .002 | 343.216 | 80.465 | -.001 |
| 338.212 | 68.053 | -.008 | 343.187 | 80.304 | -.007 | 343.216 | 80.474 | .008 |
| 343.211 | 80.217 | .018 | 343.185 | 80.306 | .001 | 343.215 | 80.476 | .012 |
| 343.212 | 80.214 | .011 | 343.186 | 80.310 | .003 | | | |
| 343.213 | 80.217 | .013 | | | | | | |



http://rcin.org.pl

Tablica D-1. (c.d.)

| bc5502 | | | bc6484 | | | bc7536 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A=14.295028<br>B=3037.837<br>C=36.603<br>RMSD=0.003 kPa | | | A=14.299545<br>B=3037.213<br>C=36.950<br>RMSD=0.005 kPa | | | A=14.228745<br>B=2995.389<br>C=39.396<br>RMSD=0.005 kPa | | |
| T/K | P(kPa) | δP | T/K | P(kPa) | δP | T/K | P(kPa) | δP |
| 293.179 | 11.642 | -.006 | 293.180 | 11.542 | -.001 | 293.179 | 11.311 | .000 |
| 293.179 | 11.647 | -.001 | 293.180 | 11.543 | .000 | 293.179 | 11.311 | -.000 |
| 293.179 | 11.648 | -.000 | 293.180 | 11.543 | -.000 | 293.178 | 11.313 | .002 |
| 298.205 | 14.629 | .006 | 298.204 | 14.495 | -.003 | 298.202 | 14.224 | .001 |
| 298.205 | 14.622 | -.001 | 298.204 | 14.495 | -.003 | 298.201 | 14.222 | -.001 |
| 298.205 | 14.623 | -.000 | 298.204 | 14.495 | -.003 | 298.202 | 14.224 | .002 |
| 303.185 | 18.168 | .003 | 303.184 | 18.023 | .003 | 303.181 | 17.696 | .000 |
| 303.185 | 18.164 | -.002 | 303.184 | 18.023 | .003 | 303.181 | 17.696 | -.000 |
| 303.185 | 18.166 | .001 | 303.184 | 18.023 | .003 | 303.181 | 17.696 | .000 |
| 308.207 | 22.431 | .005 | 308.206 | 22.259 | .002 | 308.204 | 21.879 | .001 |
| 308.206 | 22.427 | .001 | 308.206 | 22.260 | .003 | 308.204 | 21.879 | -.000 |
| 308.206 | 22.427 | .002 | 308.206 | 22.260 | .003 | 308.204 | 21.877 | -.002 |
| 313.192 | 27.439 | .004 | 313.191 | 27.241 | -.001 | 313.190 | 26.800 | -.000 |
| 313.192 | 27.434 | -.001 | 313.191 | 27.242 | .000 | 313.190 | 26.802 | .001 |
| 313.193 | 27.435 | -.000 | 313.191 | 27.242 | .001 | 313.190 | 26.799 | -.002 |
| 313.192 | 27.433 | -.002 | 318.210 | 33.146 | -.001 | 318.212 | 32.636 | -.003 |
| 318.212 | 33.366 | -.002 | 318.211 | 33.150 | .003 | 318.212 | 32.636 | -.002 |
| 318.213 | 33.369 | -.000 | 318.211 | 33.148 | .001 | 318.211 | 32.633 | -.004 |
| 318.213 | 33.368 | -.001 | 323.194 | 40.001 | -.002 | 323.172 | 39.375 | -.005 |
| 323.197 | 40.257 | .002 | 323.194 | 40.001 | -.002 | 323.171 | 39.374 | -.006 |
| 323.196 | 40.251 | -.003 | 323.194 | 40.002 | -.001 | 323.172 | 39.375 | -.006 |
| 323.196 | 40.251 | -.003 | 328.213 | 48.022 | -.006 | 328.192 | 47.319 | .008 |
| 328.213 | 48.311 | .004 | 328.213 | 48.031 | .003 | 328.192 | 47.319 | .008 |
| 328.213 | 48.302 | -.005 | 328.212 | 48.020 | -.007 | 328.191 | 47.317 | .006 |
| 328.212 | 48.302 | -.003 | 328.213 | 48.028 | -.000 | 333.169 | 56.405 | .006 |
| 328.213 | 48.296* | -.010 | 333.188 | 57.226 | .005 | 333.167 | 56.402 | .004 |
| 328.213 | 48.304 | -.003 | 333.188 | 57.219 | -.003 | 333.168 | 56.408 | .008 |
| 333.189 | 57.531 | -.000 | 333.189 | 57.226 | .003 | 338.184 | 66.932 | .004 |
| 333.189 | 57.528 | -.004 | 338.205 | 67.876 | .002 | 338.184 | 66.931 | .004 |
| 333.189 | 57.536 | .003 | 338.204 | 67.862 | -.011 | 338.182 | 66.928 | .003 |
| 338.202 | 68.211 | .002 | 338.206 | 67.868 | -.008 | 343.183 | 78.923 | -.009 |
| 338.205 | 68.216 | -.002 | 343.203 | 80.025 | .011 | 343.183 | 78.923 | -.007 |
| 338.204 | 68.213 | -.002 | 343.203 | 80.021 | .007 | 343.183 | 78.922 | -.010 |
| 338.205 | 68.219 | .003 | 343.205 | 80.037* | .019 | | | |
| 343.203 | 80.394 | .004 | | | | | | |
| 343.204 | 80.392 | .001 | | | | | | |
| 343.204 | 80.393 | .001 | | | | | | |



http://rcin.org.pl

Tablica D-1. (c.d.)

| bc8368 | | | bc9268 | | | Benzen | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A=14.146185<br>B=2946.530<br>C=42.336<br>RMSD=0.008 kPa | | | A=14.000250<br>B=2859.963<br>C=47.545<br>RMSD=0.007 kPa | | | A=13.883063<br>B=2785.780<br>C=52.537<br>RMSD=0.008 kPa | | |
| T/K | P(kPa) | δP | T/K | P(kPa) | δP | T/K | P(kPa) | δP |
| 293.181 | 11.023 | .002 | 293.178 | 10.561 | .002 | 293.175 | 10.038 | .000 |
| 293.180 | 11.021 | .001 | 293.177 | 10.560 | .001 | 293.175 | 10.045 | .007 |
| 293.180 | 11.021 | .001 | 293.176 | 10.559 | .001 | 293.175 | 10.038 | -.001 |
| 298.204 | 13.881 | .002 | 298.201 | 13.334 | -.000 | 298.200 | 12.718 | -.002 |
| 298.204 | 13.881 | .001 | 298.202 | 13.334 | -.001 | 298.200 | 12.721 | .001 |
| 298.204 | 13.881 | .001 | 298.202 | 13.336 | .002 | 298.200 | 12.721 | .001 |
| 303.184 | 17.293 | .001 | 303.185 | 16.658 | .002 | 303.180 | 15.928 | -.007 |
| 303.184 | 17.292 | .000 | 303.185 | 16.658 | .002 | 303.180 | 15.935 | -.000 |
| 303.183 | 17.291 | -.000 | 303.185 | 16.657 | .001 | 303.180 | 15.934 | -.001 |
| 308.205 | 21.403 | -.001 | 308.207 | 20.661 | -.002 | 308.204 | 19.825 | .001 |
| 308.205 | 21.403 | -.000 | 308.207 | 20.661 | -.002 | 308.203 | 19.822 | -.002 |
| 308.205 | 21.401 | -.002 | 308.207 | 20.661 | -.002 | 308.203 | 19.823 | -.001 |
| 313.169 | 26.222 | -.002 | 313.196 | 25.388 | -.002 | 313.189 | 24.417 | -.001 |
| 313.168 | 26.220 | -.004 | 313.195 | 25.388 | -.002 | 313.189 | 24.426 | .007 |
| 313.170 | 26.223 | -.003 | 313.195 | 25.387 | -.003 | 313.189 | 24.422 | .004 |
| 318.211 | 31.989 | -.004 | 318.214 | 30.995 | -.005 | 318.210 | 29.867 | -.017 |
| 318.189 | 31.961 | -.005 | 318.214 | 30.992 | -.007 | 318.209 | 29.873 | -.010 |
| 318.189 | 31.962 | -.004 | 318.215 | 30.995 | -.005 | 318.209 | 29.873 | -.010 |
| 323.171 | 38.626 | -.009 | 323.194 | 37.508 | -.011 | 323.192 | 36.256 | .010 |
| 323.172 | 38.629 | -.008 | 323.196 | 37.513 | -.009 | 323.192 | 36.252 | .007 |
| 323.172 | 38.629 | -.008 | 323.197 | 37.514 | -.009 | 323.192 | 36.259 | .013 |
| 328.189 | 46.460 | .012 | 328.213 | 45.180 | .012 | 328.211 | 43.709 | -.006 |
| 328.189 | 46.464 | .015 | 328.216 | 45.183 | .011 | 328.211 | 43.729 | .013 |
| 328.189 | 46.462 | .013 | 328.215 | 45.182 | .011 | 328.210 | 43.726 | .011 |
| 333.167 | 55.425 | .014 | 328.216 | 45.187 | .015 | 333.188 | 52.290 | -.006 |
| 333.166 | 55.418 | .008 | 333.189 | 53.949 | .007 | 333.187 | 52.323* | .029 |
| 333.167 | 55.422 | .011 | 333.190 | 53.951 | .007 | 333.188 | 52.292 | -.005 |
| 338.180 | 65.791 | .003 | 333.189 | 53.952 | .011 | 338.203 | 62.259 | .008 |
| 338.180 | 65.793 | .004 | 338.204 | 64.116 | .003 | 338.202 | 62.239 | -.010 |
| 338.180 | 65.794 | .006 | 338.205 | 64.120 | .004 | 338.203 | 62.255 | .003 |
| 343.176 | 77.608 | -.016 | 338.206 | 64.124 | .007 | 343.208 | 73.629 | -.005 |
| 343.180 | 77.620 | -.011 | 338.206 | 64.119 | .002 | 343.203 | 73.614 | -.008 |
| 343.176 | 77.606 | -.015 | 343.206 | 75.716 | -.010 | 343.202 | 73.624 | .005 |
| | | | 343.206 | 75.713 | -.013 | | | |
| | | | 343.207 | 75.718 | -.009 | | | |
| | | | 343.206 | 75.715 | -.010 | | | |



http://rcin.org.pl

## ZAŁĄCZNIK E

Tablica E-1.

Prężności pary w funkcji temperatury dla poszczególnych próbek. Kolumna trzecia zawiera odchylenia od równania Antoine'a. Punkty oznaczone gwiazdką zostały usunięte z korelacji.

| T/K | P/kPa | dP/kPa | T/K | P/kPa | dP/kPa | T/K | P/kPa | dP/kPa |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| woda | | | mw0191 | | | mw0465 | | |
| 293.223 | 2.351 | .001 | 293.171 | 2.386 | .003 | 293.194 | 2.400 | .001 |
| 293.196 | 2.343 | -.002 | 293.170 | 2.386 | .003 | 293.194 | 2.399 | .000 |
| 293.195 | 2.345 | -.001 | 293.170 | 2.383 | .000 | 293.193 | 2.399 | .001 |
| 293.193 | 2.347 | .002 | 298.196 | 3.232 | -.002 | 298.216 | 3.253 | -.003 |
| 298.218 | 3.186 | .003 | 298.196 | 3.231 | -.003 | 298.216 | 3.257 | .001 |
| 298.217 | 3.182 | -.001 | 298.200 | 3.233 | -.002 | 298.216 | 3.253 | -.003 |
| 298.217 | 3.182 | -.001 | 303.177 | 4.326 | -.001 | 303.194 | 4.356 | -.003 |
| 303.198 | 4.265 | .006 | 303.177 | 4.327 | -.000 | 303.194 | 4.361 | .002 |
| 303.198 | 4.260 | .000 | 303.177 | 4.325 | -.002 | 303.194 | 4.358 | -.000 |
| 303.197 | 4.259 | -.000 | 308.200 | 5.740 | -.002 | 308.216 | 5.787 | .002 |
| 308.220 | 5.645 | -.005 | 308.201 | 5.742 | -.000 | 308.216 | 5.783 | -.003 |
| 308.219 | 5.645 | -.006 | 308.200 | 5.742 | -.000 | 308.216 | 5.783 | -.003 |
| 308.220 | 5.645 | -.005 | 310.213 | 6.391 | -.021 | 310.228 | 6.460 | -.002 |
| 313.205 | 7.412 | .008 | 310.211 | 6.410 | -.002 | 310.228 | 6.459 | -.002 |
| 313.205 | 7.408 | .004 | 310.211 | 6.413 | .002 | 310.229 | 6.462 | .001 |
| 313.205 | 7.404 | -.000 | 310.211 | 6.413 | .002 | 311.229 | 6.828 | .006 |
| 318.224 | 9.625 | -.000 | 311.212 | 6.771 | .002 | 311.229 | 6.828 | .006 |
| 318.225 | 9.627 | .001 | 311.212 | 6.771 | .002 | 311.228 | 6.828 | .006 |
| 318.224 | 9.625 | -.000 | 311.211 | 6.770 | .001 | 312.230 | 7.208 | .007 |
| 323.207 | 12.375 | .001 | 312.213 | 7.142 | -.002 | 312.230 | 7.203 | .002 |
| 323.208 | 12.374 | -.001 | 312.213 | 7.147 | .002 | 312.230 | 7.203 | .002 |
| 323.209 | 12.374 | -.001 | 312.213 | 7.147 | .003 | 313.202 | 7.585 | .000 |
| | | | 313.184 | 7.528 | .003 | 313.202 | 7.583 | -.002 |
| | | | 313.184 | 7.530 | .004 | 313.202 | 7.583 | -.002 |
| | | | 313.184 | 7.528 | .003 | 315.211 | 8.433 | -.003 |
| | | | 315.194 | 8.364 | -.005 | 315.211 | 8.433 | -.003 |
| | | | 315.194 | 8.368 | -.001 | 315.211 | 8.434 | -.002 |
| | | | 315.193 | 8.370 | .000 | 318.222 | 9.861 | -.004 |
| | | | 318.204 | 9.775 | -.011 | 318.221 | 9.863 | -.002 |
| | | | 318.204 | 9.786 | .000 | 318.222 | 9.862 | -.003 |
| | | | 318.205 | 9.789 | .003 | 323.204 | 12.689 | .001 |
| | | | 323.187 | 12.586 | -.000 | 323.204 | 12.690 | .001 |
| | | | 323.188 | 12.583 | -.004 | 323.204 | 12.691 | .002 |
| | | | 323.187 | 12.590 | .004 | | | |
| | | | 323.187 | 12.589 | .003 | | | |



http://rcin.org.pl

Tablica E-1. (c.d.)

| mw0551 | | | mw0801 | | | mw0897 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 293.198 | 2.410 | .007 | 293.188 | 2.404 | -.001 | 293.172 | 2.412 | -.002 |
| 293.179 | 2.404 | .005 | 293.188 | 2.403 | -.003 | 293.197 | 2.417 | .000 |
| 293.174 | 2.403 | .004 | 293.189 | 2.406 | .000 | 293.168 | 2.413 | .000 |
| 293.172 | 2.404 | .005 | 298.211 | 3.266 | .003 | 293.168 | 2.412 | -.001 |
| 293.172 | 2.403 | .005 | 298.211 | 3.261 | -.001 | 298.197 | 3.271 | .001 |
| 298.196 | 3.247 | -.008 | 298.211 | 3.260 | -.003 | 298.197 | 3.270 | .000 |
| 298.196 | 3.250 | -.005 | 303.193 | 4.373 | .007 | 298.197 | 3.270 | .000 |
| 298.196 | 3.250 | -.005 | 303.193 | 4.370 | .004 | 303.177 | 4.372 | .001 |
| 303.176 | 4.345 | -.011 | 303.193 | 4.364 | -.002 | 303.177 | 4.372 | .001 |
| 303.176 | 4.348 | -.008 | 303.193 | 4.364 | -.002 | 303.177 | 4.373 | .003 |
| 303.176 | 4.349 | -.007 | 308.215 | 5.798 | .006 | 308.200 | 5.792 | -.003 |
| 308.198 | 5.781 | -.000 | 308.215 | 5.795 | .004 | 308.200 | 5.795 | .001 |
| 308.199 | 5.783 | .002 | 308.215 | 5.793 | .001 | 308.200 | 5.796 | .001 |
| 308.199 | 5.783 | .001 | 308.215 | 5.792 | .000 | 310.213 | 6.468 | -.001 |
| 310.212 | 6.460 | .002 | 310.227 | 6.464 | -.004 | 310.213 | 6.471 | .002 |
| 310.212 | 6.459 | .002 | 310.227 | 6.463 | -.005 | 310.212 | 6.471 | .002 |
| 310.212 | 6.458 | .001 | 310.228 | 6.464 | -.004 | 311.220 | 6.823 | -.009* |
| 311.213 | 6.820 | .001 | 311.230 | 6.827 | -.002 | 311.213 | 6.826 | -.003 |
| 311.213 | 6.820 | .002 | 311.228 | 6.825 | -.004 | 311.213 | 6.825 | -.004 |
| 311.213 | 6.819 | .001 | 311.228 | 6.826 | -.003 | 312.214 | 7.208 | .001 |
| 311.214 | 6.818 | -.001 | 312.230 | 7.212 | .005 | 312.214 | 7.208 | .001 |
| 312.215 | 7.198 | .001 | 312.230 | 7.212 | .004 | 312.215 | 7.208 | .000 |
| 312.215 | 7.198 | .001 | 312.229 | 7.211 | .004 | 313.186 | 7.589 | -.002 |
| 312.215 | 7.200 | .003 | 313.202 | 7.591 | -.001 | 313.186 | 7.590 | -.001 |
| 313.187 | 7.583 | .002 | 313.202 | 7.592 | -.000 | 313.186 | 7.591 | -.000 |
| 313.187 | 7.585 | .003 | 313.202 | 7.592 | -.001 | 315.197 | 8.443 | .001 |
| 313.187 | 7.585 | .004 | 315.212 | 8.437 | -.008 | 315.197 | 8.443 | .001 |
| 315.195 | 8.433 | .001 | 315.211 | 8.442 | -.003 | 315.196 | 8.444 | .002 |
| 315.196 | 8.433 | .000 | 315.212 | 8.441 | -.004 | 318.207 | 9.867 | -.003 |
| 315.195 | 8.432 | -.001 | 318.222 | 9.877 | .001 | 318.207 | 9.869 | .000 |
| 318.206 | 9.859 | -.003 | 318.222 | 9.883 | .007 | 318.207 | 9.871 | .001 |
| 318.206 | 9.862 | -.000 | 318.222 | 9.881 | .006 | 323.188 | 12.691 | -.000 |
| 318.206 | 9.863 | .001 | 323.204 | 12.704 | -.001 | 323.189 | 12.692 | .000 |
| 323.187 | 12.687 | -.002 | 323.204 | 12.704 | -.001 | 323.189 | 12.692 | .000 |
| 323.188 | 12.688 | -.001 | 323.204 | 12.704 | -.001 | | | |
| 323.188 | 12.688 | -.001 | | | | | | |



http://rcin.org.pl

Tablica E-1. (c.d.)

| mw1104 | | | mw1417 | | | mw1772 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 293.185 | 2.393 | .001 | 293.193 | 2.401 | .002 | 293.189 | 2.413 | .002 |
| 293.186 | 2.390 | -.002 | 293.192 | 2.401 | .002 | 293.189 | 2.412 | .000 |
| 293.186 | 2.392 | .001 | 293.192 | 2.401 | .002 | 293.188 | 2.413 | .001 |
| 298.208 | 3.252 | .004* | 298.214 | 3.254 | -.001 | 293.189 | 2.412 | .000 |
| 298.209 | 3.251 | .003 | 298.213 | 3.254 | -.001 | 298.215 | 3.267 | -.001 |
| 298.209 | 3.247 | -.001 | 298.214 | 3.255 | .000 | 298.211 | 3.269 | .002 |
| 303.192 | 4.348 | -.002 | 303.196 | 4.351 | -.004 | 298.212 | 3.268 | .000 |
| 303.192 | 4.349 | -.001 | 303.196 | 4.352 | -.004 | 303.194 | 4.368 | -.000 |
| 303.193 | 4.352 | .001 | 303.196 | 4.352 | -.004 | 303.195 | 4.364 | -.004 |
| 308.215 | 5.776 | -.000 | 308.221 | 5.781 | .001 | 303.195 | 4.364 | -.004 |
| 308.214 | 5.776 | -.000 | 308.221 | 5.786 | .006 | 308.218 | 5.791 | .000 |
| 308.214 | 5.776 | -.000 | 308.220 | 5.781 | .002 | 308.218 | 5.787 | -.003 |
| 310.227 | 6.452 | .000 | 308.220 | 5.781 | .001 | 308.218 | 5.790 | -.001 |
| 310.227 | 6.452 | .000 | 310.232 | 6.454 | -.000 | 308.218 | 5.790 | -.001 |
| 310.227 | 6.452 | -.001 | 310.231 | 6.466 | .012* | 310.230 | 6.467 | .002 |
| 311.228 | 6.814 | .000 | 310.231 | 6.460 | .006 | 310.229 | 6.465 | .000 |
| 311.228 | 6.813 | -.000 | 310.231 | 6.456 | .002 | 310.230 | 6.463 | -.002 |
| 311.228 | 6.814 | .000 | 310.231 | 6.445 | -.009 | 310.229 | 6.466 | .001 |
| 312.230 | 7.192 | .001 | 310.231 | 6.451 | -.003 | 311.231 | 6.830 | .005 |
| 312.230 | 7.192 | .000 | 310.231 | 6.449 | -.005 | 311.231 | 6.830 | .005 |
| 312.231 | 7.192 | .000 | 310.231 | 6.452 | -.002 | 311.231 | 6.829 | .004 |
| 313.202 | 7.576 | -.000 | 311.232 | 6.816 | .002 | 312.232 | 7.200 | -.002 |
| 313.202 | 7.576 | -.000 | 311.232 | 6.816 | .001 | 312.232 | 7.200 | -.002 |
| 313.202 | 7.577 | .000 | 311.232 | 6.814 | -.001 | 312.231 | 7.200 | -.001 |
| 315.211 | 8.427 | -.001 | 312.234 | 7.194 | .002 | 313.204 | 7.585 | -.001 |
| 315.212 | 8.427 | -.001 | 312.233 | 7.196 | .005 | 313.204 | 7.584 | -.002 |
| 315.211 | 8.428 | .000 | 312.233 | 7.191 | -.001 | 313.204 | 7.586 | .000 |
| 318.222 | 9.859 | .001 | 312.233 | 7.190 | -.002 | 315.213 | 8.434 | -.001 |
| 318.221 | 9.857 | -.000 | 313.205 | 7.577 | .002 | 315.214 | 8.435 | .000 |
| 318.222 | 9.859 | .001 | 313.205 | 7.577 | .002 | 315.215 | 8.438 | .002 |
| 323.205 | 12.684 | -.001 | 313.205 | 7.575 | -.000 | 318.225 | 9.857 | -.004 |
| 323.204 | 12.684 | -.000 | 315.215 | 8.430 | .004 | 318.225 | 9.862 | .000 |
| 323.204 | 12.685 | .001 | 315.215 | 8.426 | -.000 | 318.224 | 9.863 | .001 |
| | | | 315.215 | 8.427 | .001 | 323.206 | 12.682 | .001 |
| | | | 318.225 | 9.851 | -.003 | 323.207 | 12.680 | -.001 |
| | | | 318.225 | 9.851 | -.002 | 323.207 | 12.682 | .000 |
| | | | 318.226 | 9.851 | -.002 | | | |
| | | | 323.208 | 12.676 | -.000 | | | |
| | | | 323.209 | 12.678 | .001 | | | |
| | | | 323.209 | 12.678 | .001 | | | |



http://rcin.org.pl

Tablica E-1. (c.d.)

| mw1933 | | | mw2139 | | | mw2163 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 293.164 | 2.398 | .001 | 293.165 | 2.410 | .000 | 293.188 | 2.400 | -.001 |
| 293.164 | 2.396 | -.001 | 293.165 | 2.411 | .001 | 293.190 | 2.404 | .003 |
| 293.163 | 2.396 | -.001 | 293.165 | 2.410 | .000 | 293.189 | 2.402 | .001 |
| 298.188 | 3.249 | -.001 | 298.189 | 3.264 | .001 | 298.214 | 3.256 | -.000 |
| 298.188 | 3.252 | .001 | 298.189 | 3.263 | .000 | 298.214 | 3.255 | -.001 |
| 298.188 | 3.251 | .001 | 298.189 | 3.263 | .000 | 298.214 | 3.253 | -.004 |
| 303.168 | 4.348 | .001 | 303.169 | 4.359 | -.001 | 303.195 | 4.359 | .004 |
| 303.168 | 4.349 | .001 | 303.169 | 4.358 | -.001 | 303.195 | 4.356 | .001 |
| 303.168 | 4.349 | .001 | 303.169 | 4.360 | .000 | 303.195 | 4.359 | .004 |
| 308.191 | 5.767 | -.001 | 308.191 | 5.777 | -.001 | 308.217 | 5.776 | -.001 |
| 308.191 | 5.767 | -.001 | 308.193 | 5.781 | .002 | 308.218 | 5.775 | -.002 |
| 308.191 | 5.767 | .000 | 308.192 | 5.780 | .001 | 308.218 | 5.775 | -.002 |
| 310.203 | 6.438 | -.002 | 310.205 | 6.448 | -.003 | 310.230 | 6.450 | -.002 |
| 310.204 | 6.438 | -.003 | 310.205 | 6.450 | -.001 | 310.230 | 6.450 | -.002 |
| 310.204 | 6.439 | -.001 | 310.205 | 6.448 | -.002 | 310.230 | 6.450 | -.001 |
| 311.204 | 6.800 | .001 | 311.205 | 6.810 | .000 | 311.231 | 6.811 | -.000 |
| 311.205 | 6.800 | -.000 | 311.205 | 6.810 | .000 | 311.231 | 6.811 | -.000 |
| 311.204 | 6.801 | .001 | 311.205 | 6.810 | .001 | 311.231 | 6.810 | -.002 |
| 312.205 | 7.177 | .000 | 312.206 | 7.186 | .000 | 312.232 | 7.187 | -.001 |
| 312.205 | 7.177 | .000 | 312.206 | 7.185 | -.001 | 312.232 | 7.186 | -.002 |
| 312.205 | 7.177 | .000 | 312.206 | 7.185 | -.001 | 312.232 | 7.188 | -.001 |
| 313.177 | 7.557 | -.002 | 313.179 | 7.570 | .002 | 313.205 | 7.571 | -.001 |
| 313.177 | 7.559 | -.000 | 313.178 | 7.569 | .000 | 313.204 | 7.574 | .002 |
| 313.178 | 7.558 | -.001 | 313.179 | 7.570 | .002 | 313.204 | 7.572 | -.000 |
| 315.188 | 8.407 | .000 | 315.188 | 8.415 | -.001 | 315.213 | 8.426 | .004 |
| 315.187 | 8.408 | .001 | 315.188 | 8.416 | .001 | 315.214 | 8.424 | .002 |
| 315.187 | 8.409 | .002 | 315.187 | 8.417 | .002 | 315.213 | 8.424 | .002 |
| 318.197 | 9.832 | .001 | 318.198 | 9.838 | .000 | 318.224 | 9.848 | -.001 |
| 318.198 | 9.831 | .000 | 318.197 | 9.840 | .002 | 318.224 | 9.851 | .003 |
| 318.198 | 9.831 | .000 | 318.200 | 9.838 | -.001 | 318.224 | 9.849 | .001 |
| 323.180 | 12.645 | .000 | 323.180 | 12.649 | -.002 | 323.206 | 12.669 | -.001 |
| 323.180 | 12.645 | -.001 | 323.180 | 12.651 | .000 | 323.206 | 12.670 | .000 |
| 323.181 | 12.645 | -.000 | 323.180 | 12.651 | -.000 | 323.207 | 12.668 | -.002 |



http://rcin.org.pl

Tablica E-1. (c.d.)

| mw2334 | | | mw2374 | | | mw2399 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 293.180 | 2.413 | .010* | 293.205 | 2.420 | .004 | 203.168 | 2.396 | .001 |
| 293.179 | 2.403 | .001 | 293.205 | 2.418 | .001 | 293.166 | 2.393 | -.002 |
| 293.178 | 2.403 | .001 | 293.204 | 2.421 | .005 | 293.165 | 2.395 | -.000 |
| 298.204 | 3.256 | -.001 | 298.226 | 3.268 | -.005 | 298.190 | 3.249 | .001 |
| 298.203 | 3.259 | .002 | 298.226 | 3.269 | -.004 | 298.190 | 3.249 | -.000 |
| 298.203 | 3.257 | .000 | 298.225 | 3.269 | -.004 | 298.190 | 3.249 | .000 |
| 303.185 | 4.354 | -.001 | 303.201 | 4.352 | -.020* | 303.171 | 4.347 | .001 |
| 303.185 | 4.355 | -.000 | 303.201 | 4.350 | -.022* | 303.171 | 4.347 | .001 |
| 303.184 | 4.354 | -.002 | 303.201 | 4.348 | -.024* | 303.170 | 4.346 | .001 |
| 306.199 | 5.165 | -.001 | 308.223 | 5.797 | .002 | 306.184 | 5.154 | -.001 |
| 306.199 | 5.166 | -.001 | 308.223 | 5.795 | .000 | 306.184 | 5.154 | -.001 |
| 306.199 | 5.166 | -.001 | 308.223 | 5.797 | .002 | 306.184 | 5.156 | .001 |
| 308.207 | 5.773 | -.003 | 310.234 | 6.472 | .003 | 308.191 | 5.761 | -.003 |
| 308.207 | 5.777 | .001 | 310.234 | 6.470 | .002 | 308.192 | 5.761 | -.003 |
| 308.208 | 5.778 | .002 | 310.234 | 6.472 | .004 | 308.191 | 5.763 | -.001 |
| 309.212 | 6.108 | .004 | 311.236 | 6.828 | -.001 | 309.170 | 6.084 | .001 |
| 309.213 | 6.102 | -.002 | 311.236 | 6.828 | -.001 | 309.171 | 6.084 | .000 |
| 309.213 | 6.104 | -.000 | 311.236 | 6.827 | -.002 | 309.171 | 6.084 | .001 |
| 310.220 | 6.448 | -.001 | 311.235 | 6.831 | .002 | 310.205 | 6.440 | .003 |
| 310.220 | 6.448 | -.001 | 312.236 | 7.203 | -.003 | 310.204 | 6.438 | .002 |
| 310.220 | 6.448 | -.001 | 312.236 | 7.203 | -.003 | 310.205 | 6.438 | .002 |
| 310.739 | 6.633 | .000 | 312.236 | 7.203 | -.003 | 310.684 | 6.606 | -.000 |
| 310.739 | 6.632 | -.001 | 313.208 | 7.587 | -.002 | 310.684 | 6.606 | -.000 |
| 310.739 | 6.633 | .000 | 313.208 | 7.587 | -.002 | 310.684 | 6.607 | .000 |
| 311.216 | 6.808 | .001 | 313.208 | 7.588 | -.001 | 311.195 | 6.790 | -.002 |
| 311.216 | 6.808 | .001 | 315.217 | 8.437 | -.001 | 311.195 | 6.792 | -.000 |
| 311.215 | 6.807 | .001 | 315.218 | 8.440 | .001 | 311.195 | 6.792 | .000 |
| 311.376 | 6.866 | .000 | 315.218 | 8.438 | -.000 | 311.358 | 6.853 | .001 |
| 311.376 | 6.864 | -.001 | 318.228 | 9.867 | .003 | 311.358 | 6.855 | .003 |
| 311.376 | 6.864 | -.001 | 318.229 | 9.867 | .002 | 311.358 | 6.854 | .002 |
| 311.749 | 7.005 | .000 | 318.228 | 9.865 | .001 | 311.624 | 6.950 | -.001 |
| 311.749 | 7.006 | .001 | 323.210 | 12.682 | -.001 | 311.625 | 6.951 | .000 |
| 311.749 | 7.006 | .001 | 323.212 | 12.682 | -.001 | 311.625 | 6.951 | .000 |
| 312.206 | 7.178 | -.001 | 323.211 | 12.683 | .000 | 312.189 | 7.165 | -.001 |
| 312.206 | 7.181 | .002 | 311.309 | 6.858 | .002 | 312.189 | 7.167 | .001 |
| 312.205 | 7.181 | .002 | | | | 312.189 | 7.165 | .000 |
| 313.178 | 7.563 | .001 | | | | 313.127 | 7.534 | .000 |
| 313.178 | 7.563 | .002 | | | | 313.128 | 7.534 | .000 |
| 313.178 | 7.560 | -.001 | | | | 313.128 | 7.532 | -.002 |
| 314.184 | 7.978 | .002 | | | | 314.167 | 7.959 | -.003 |
| 314.184 | 7.975 | -.000 | | | | 314.167 | 7.961 | -.000 |
| 314.184 | 7.973 | -.002 | | | | 314.167 | 7.960 | -.002 |
| 315.187 | 8.407 | -.001 | | | | 316.173 | 8.846 | -.000 |
| 315.187 | 8.409 | .000 | | | | 316.173 | 8.846 | .000 |
| 315.187 | 8.407 | -.001 | | | | 316.173 | 8.846 | -.000 |
| 318.198 | 9.831 | .001 | | | | 318.180 | 9.813 | -.002 |
| 318.198 | 9.831 | .001 | | | | 318.181 | 9.816 | .002 |
| 318.198 | 9.830 | .000 | | | | 318.181 | 9.816 | .001 |
| 323.180 | 12.638 | -.002 | | | | 323.162 | 12.621 | -.001 |
| 323.180 | 12.640 | .000 | | | | 323.162 | 12.623 | -.000 |
| 323.180 | 12.641 | .000 | | | | 323.162 | 12.625 | .002 |



http://rcin.org.pl

Tablica E-1. (c.d.)

| mw2556 | | | mw2656 | | | mw2823 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 293.180 | 2.407 | .000 | 293.147 | 2.389 | -.000 | 293.210 | 2.412 | .004 |
| 293.180 | 2.410 | .003 | 293.148 | 2.388 | -.001 | 293.182 | 2.406 | .002 |
| 293.187 | 2.410 | .002 | 293.147 | 2.390 | .000 | 293.183 | 2.404 | .001 |
| 298.202 | 3.259 | -.001 | 298.173 | 3.244 | .001 | 298.205 | 3.259 | .002 |
| 298.202 | 3.261 | -.000 | 298.172 | 3.243 | .001 | 298.206 | 3.258 | .000 |
| 298.202 | 3.260 | -.001 | 298.174 | 3.244 | .001 | 298.206 | 3.259 | .002 |
| 303.183 | 4.358 | -.001 | 303.154 | 4.339 | .001 | 303.186 | 4.347 | -.008 |
| 303.183 | 4.356 | -.003 | 303.154 | 4.338 | .000 | 303.186 | 4.348 | -.007 |
| 303.184 | 4.356 | -.003 | 303.154 | 4.338 | .001 | 303.186 | 4.348 | -.007 |
| 308.206 | 5.775 | -.003 | 308.175 | 5.744 | -.011* | 308.208 | 5.775 | .001 |
| 308.206 | 5.777 | -.001 | 308.176 | 5.746 | -.009 | 308.208 | 5.774 | -.001 |
| 308.206 | 5.777 | -.001 | 308.176 | 5.749 | -.007 | 308.208 | 5.775 | .001 |
| 310.223 | 6.457 | .005 | 310.188 | 6.431 | .003 | 310.221 | 6.445 | -.003 |
| 310.222 | 6.456 | .004 | 310.188 | 6.431 | .003 | 310.220 | 6.450 | .003 |
| 310.222 | 6.454 | .003 | 310.188 | 6.430 | .002 | 310.220 | 6.448 | .001 |
| 311.223 | 6.811 | -.000 | 311.189 | 6.785 | -.001 | 311.222 | 6.807 | -.000 |
| 311.223 | 6.811 | -.000 | 311.188 | 6.786 | .000 | 311.222 | 6.810 | .002 |
| 311.223 | 6.811 | .000 | 311.188 | 6.786 | -.000 | 311.222 | 6.810 | .002 |
| 312.224 | 7.187 | .000 | 312.190 | 7.161 | -.001 | 312.223 | 7.187 | .003 |
| 312.223 | 7.187 | .000 | 312.189 | 7.162 | .000 | 312.222 | 7.185 | .001 |
| 312.224 | 7.188 | .001 | 312.190 | 7.162 | -.000 | 312.223 | 7.187 | .003 |
| 313.195 | 7.570 | .001 | 313.163 | 7.547 | .002 | 313.196 | 7.566 | -.001 |
| 313.195 | 7.567 | -.002 | 313.163 | 7.546 | .001 | 313.196 | 7.569 | .002 |
| 313.195 | 7.567 | -.002 | 313.162 | 7.546 | .002 | 313.195 | 7.569 | .002 |
| 315.204 | 8.416 | .000 | 315.171 | 8.391 | .001 | 315.206 | 8.413 | -.002 |
| 315.205 | 8.417 | .000 | 315.172 | 8.391 | -.000 | 315.206 | 8.415 | .000 |
| 315.204 | 8.418 | .002 | 315.173 | 8.393 | .001 | 315.205 | 8.413 | -.002 |
| 318.216 | 9.838 | -.002 | 318.182 | 9.812 | -.000 | 318.215 | 9.835 | -.002 |
| 318.216 | 9.839 | -.000 | 318.182 | 9.813 | .000 | 318.214 | 9.838 | .001 |
| 318.217 | 9.840 | .001 | 318.182 | 9.813 | .001 | 318.215 | 9.838 | .001 |
| 323.198 | 12.650 | -.000 | 323.163 | 12.619 | -.002 | 323.197 | 12.650 | -.000 |
| 323.199 | 12.650 | -.001 | 323.163 | 12.620 | -.000 | 323.198 | 12.650 | -.001 |
| 323.198 | 12.650 | .001 | 323.163 | 12.621 | .001 | 323.197 | 12.650 | -.000 |



http://rcin.org.pl

Tablica E-1. (c.d.)

| mw2987 | | | mw3146 | | | mw3322 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 293.150 | 2.398 | .004 | 293.180 | 2.407 | .002 | 293.152 | 2.390 | .004 |
| 293.151 | 2.396 | .002 | 293.180 | 2.407 | .002 | 293.151 | 2.388 | .002 |
| 293.151 | 2.393 | -.001 | 293.180 | 2.406 | .002 | 293.150 | 2.388 | .002 |
| 298.175 | 3.244 | -.003 | 298.204 | 3.259 | -.002 | 298.175 | 3.236 | -.004 |
| 298.175 | 3.244 | -.003 | 298.204 | 3.259 | -.001 | 298.175 | 3.236 | -.004 |
| 298.175 | 3.243 | -.003 | 298.204 | 3.259 | -.002 | 298.175 | 3.238 | -.002 |
| 303.155 | 4.341 | -.000 | 303.185 | 4.359 | .000 | 303.155 | 4.334 | -.000 |
| 303.155 | 4.342 | .001 | 303.185 | 4.358 | -.001 | 303.155 | 4.333 | -.002 |
| 303.155 | 4.341 | -.000 | 303.185 | 4.358 | -.000 | 303.155 | 4.334 | -.001 |
| 308.177 | 5.760 | .002 | 308.208 | 5.777 | -.002 | 308.177 | 5.752 | -.000 |
| 308.177 | 5.760 | .002 | 308.207 | 5.777 | -.002 | 308.177 | 5.753 | .001 |
| 308.177 | 5.759 | .001 | 308.207 | 5.779 | .000 | 308.177 | 5.752 | -.000 |
| 310.190 | 6.430 | .001 | 310.221 | 6.450 | -.002 | 310.190 | 6.424 | .001 |
| 310.190 | 6.429 | .000 | 310.221 | 6.450 | -.002 | 310.189 | 6.427 | .003 |
| 310.190 | 6.431 | .001 | 310.221 | 6.451 | -.001 | 310.189 | 6.428 | .005 |
| 311.190 | 6.787 | -.000 | 311.221 | 6.812 | .002 | 311.190 | 6.782 | .000 |
| 311.190 | 6.788 | .000 | 311.220 | 6.812 | .002 | 311.190 | 6.782 | .001 |
| 311.190 | 6.788 | .000 | 311.221 | 6.811 | .000 | 311.190 | 6.780 | -.001 |
| 312.192 | 7.165 | .001 | 312.222 | 7.187 | -.001 | 312.193 | 7.157 | -.001 |
| 312.191 | 7.166 | .003 | 312.222 | 7.187 | .000 | 312.192 | 7.159 | .002 |
| 312.192 | 7.165 | .002 | 312.223 | 7.188 | .001 | 312.192 | 7.158 | .000 |
| 313.164 | 7.544 | -.001 | 313.194 | 7.572 | .003 | 313.164 | 7.538 | -.001 |
| 313.164 | 7.546 | .001 | 313.194 | 7.570 | .000 | 313.164 | 7.541 | .002 |
| 313.164 | 7.542 | -.003 | 313.194 | 7.569 | .000 | 313.163 | 7.539 | .000 |
| 315.173 | 8.387 | -.004 | 315.205 | 8.420 | .003 | 315.173 | 8.383 | -.001 |
| 315.173 | 8.389 | -.001 | 315.205 | 8.416 | -.001 | 315.173 | 8.382 | -.002 |
| 315.172 | 8.389 | -.001 | 315.204 | 8.416 | .000 | 315.173 | 8.383 | -.001 |
| 318.182 | 9.809 | -.001 | 318.215 | 9.838 | .000 | 318.185 | 9.803 | -.001 |
| 318.182 | 9.810 | .001 | 318.215 | 9.838 | .001 | 318.184 | 9.802 | -.001 |
| 318.182 | 9.809 | -.001 | 318.215 | 9.837 | -.000 | 318.184 | 9.803 | .000 |
| 323.164 | 12.614 | .000 | 323.197 | 12.643 | .000 | 323.166 | 12.606 | .001 |
| 323.164 | 12.614 | .001 | 323.197 | 12.643 | -.000 | 323.166 | 12.604 | -.001 |
| 323.164 | 12.614 | .001 | 323.197 | 12.642 | -.001 | 323.166 | 12.606 | .001 |



http://rcin.org.pl

Tablica E-1. (c.d.)

| mw3533 | | | mw3672 | | | mw3994 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 293.177 | 2.403 | .000 | 293.150 | 2.412 | -.000 | 293.180 | 2.400 | .000 |
| 293.177 | 2.404 | .001 | 293.149 | 2.405 | -.006 | 293.180 | 2.398 | -.002 |
| 293.177 | 2.404 | .001 | 293.150 | 2.404 | -.008* | 293.180 | 2.398 | -.003 |
| 298.202 | 3.258 | -.000 | 298.169 | 3.264 | -.001 | 298.204 | 3.256 | -.001 |
| 298.202 | 3.258 | -.000 | 298.173 | 3.265 | -.000 | 298.203 | 3.257 | .001 |
| 298.202 | 3.258 | -.000 | 298.172 | 3.264 | -.001 | 298.204 | 3.257 | .001 |
| 298.202 | 3.258 | -.000 | 303.155 | 4.363 | .001 | 303.183 | 4.356 | .001 |
| 303.182 | 4.356 | -.001 | 303.155 | 4.364 | .002 | 303.182 | 4.356 | .001 |
| 303.182 | 4.357 | .000 | 303.155 | 4.364 | .001 | 303.182 | 4.356 | .002 |
| 303.183 | 4.356 | -.000 | 308.151 | 5.769 | -.002 | 308.205 | 5.773 | -.001 |
| 308.206 | 5.775 | -.001 | 308.154 | 5.770 | -.001 | 308.205 | 5.776 | .003 |
| 308.205 | 5.775 | -.001 | 308.177 | 5.778 | -.001 | 308.205 | 5.776 | .003 |
| 308.205 | 5.777 | .001 | 310.190 | 6.450 | .001 | 310.218 | 6.446 | .001 |
| 310.219 | 6.447 | -.001 | 310.190 | 6.451 | .002 | 310.218 | 6.445 | .000 |
| 310.218 | 6.448 | .000 | 310.190 | 6.450 | .001 | 310.218 | 6.445 | .000 |
| 310.218 | 6.449 | .001 | 311.190 | 6.806 | -.001 | 311.220 | 6.804 | .000 |
| 311.219 | 6.808 | .001 | 311.190 | 6.808 | .001 | 311.221 | 6.804 | .001 |
| 311.219 | 6.806 | -.001 | 311.190 | 6.807 | .000 | 311.221 | 6.803 | -.001 |
| 311.219 | 6.808 | .001 | 312.192 | 7.181 | -.001 | 312.221 | 7.179 | .000 |
| 312.221 | 7.184 | .001 | 312.192 | 7.182 | .000 | 312.221 | 7.179 | .001 |
| 312.221 | 7.185 | .002 | 312.191 | 7.182 | .000 | 312.221 | 7.179 | .001 |
| 312.221 | 7.185 | .002 | 313.164 | 7.563 | .001 | 313.193 | 7.556 | -.004 |
| 313.192 | 7.565 | .001 | 313.164 | 7.565 | .002 | 313.193 | 7.561 | .001 |
| 313.192 | 7.565 | .000 | 313.163 | 7.564 | .001 | 313.193 | 7.558 | -.002 |
| 313.192 | 7.565 | .001 | 315.172 | 8.403 | -.003 | 315.202 | 8.396 | -.007* |
| 315.202 | 8.408 | -.002 | 315.173 | 8.407 | .000 | 315.203 | 8.400 | -.004 |
| 315.203 | 8.407 | -.003 | 315.174 | 8.405 | -.001 | 315.202 | 8.401 | -.002 |
| 315.203 | 8.411 | .000 | 318.184 | 9.818 | -.003 | 318.213 | 9.818 | .001 |
| 318.213 | 9.831 | .002 | 318.184 | 9.820 | -.001 | 318.213 | 9.818 | .000 |
| 318.214 | 9.828 | -.001 | 318.183 | 9.821 | .000 | 318.213 | 9.816 | -.002 |
| 318.212 | 9.830 | .001 | 323.165 | 12.616 | .002 | 323.194 | 12.610 | .003 |
| 323.195 | 12.631 | .002 | 323.165 | 12.616 | .001 | 323.194 | 12.607 | .000 |
| 323.195 | 12.629 | .000 | 323.165 | 12.613 | -.001 | 323.194 | 12.607 | .000 |
| 323.196 | 12.627 | -.002 | 293.152 | 2.414 | .003 | | | |
| | | | 293.152 | 2.414 | .002 | | | |



http://rcin.org.pl

Tablica E-1. (c.d.)

| mw4445 | | | mw5008 | | | mw5707 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 293.176 | 2.406 | .004 | 293.176 | 2.400 | .001 | 293.176 | 2.420 | .000 |
| 293.175 | 2.401 | -.001 | 293.175 | 2.396 | -.003 | 293.177 | 2.419 | -.001 |
| 293.179 | 2.400 | -.002 | 293.176 | 2.397 | -.002 | 293.176 | 2.418 | -.002 |
| 293.178 | 2.400 | -.002 | 298.202 | 3.250 | .000 | 293.176 | 2.418 | -.002 |
| 298.201 | 3.254 | -.002 | 298.202 | 3.247 | -.003 | 298.201 | 3.268 | .005 |
| 298.201 | 3.255 | -.001 | 298.202 | 3.246 | -.004 | 298.200 | 3.268 | .005 |
| 298.201 | 3.255 | -.002 | 303.183 | 4.341 | .001 | 298.201 | 3.267 | .004 |
| 303.182 | 4.354 | .002 | 303.183 | 4.344 | .004 | 303.183 | 4.340 | .000 |
| 303.182 | 4.354 | .002 | 303.183 | 4.344 | .004 | 303.183 | 4.337 | -.003 |
| 303.182 | 4.352 | .000 | 308.205 | 5.750 | .006 | 303.183 | 4.337 | -.003 |
| 308.205 | 5.769 | .003 | 308.205 | 5.749 | .004 | 308.204 | 5.722 | -.002 |
| 308.205 | 5.766 | .000 | 308.205 | 5.746 | .002 | 308.205 | 5.723 | -.002 |
| 308.204 | 5.767 | .001 | 310.217 | 6.409 | .001 | 308.204 | 5.723 | -.002 |
| 310.218 | 6.440 | .005 | 310.217 | 6.408 | -.000 | 310.216 | 6.377 | -.001 |
| 310.217 | 6.435 | .000 | 310.216 | 6.408 | -.000 | 310.217 | 6.378 | -.001 |
| 310.217 | 6.436 | .001 | 311.217 | 6.761 | -.002 | 310.217 | 6.377 | -.002 |
| 311.219 | 6.792 | .000 | 311.217 | 6.759 | -.003 | 311.219 | 6.728 | .001 |
| 311.218 | 6.792 | .001 | 311.217 | 6.762 | -.001 | 311.218 | 6.730 | .003 |
| 311.218 | 6.792 | .001 | 312.219 | 7.133 | -.001 | 311.218 | 6.729 | .002 |
| 312.219 | 7.165 | .000 | 312.219 | 7.133 | -.001 | 312.220 | 7.093 | .001 |
| 312.218 | 7.162 | -.003 | 312.218 | 7.132 | -.001 | 312.219 | 7.093 | .001 |
| 312.218 | 7.164 | -.001 | 313.191 | 7.510 | -.000 | 312.219 | 7.090 | -.001 |
| 313.190 | 7.543 | -.001 | 313.190 | 7.514 | .004 | 313.193 | 7.462 | -.000 |
| 313.190 | 7.543 | -.001 | 313.190 | 7.512 | .002 | 313.192 | 7.461 | -.001 |
| 313.191 | 7.542 | -.002 | 315.199 | 8.340 | -.003 | 313.192 | 7.463 | .000 |
| 315.201 | 8.381 | -.003 | 315.200 | 8.342 | -.002 | 315.201 | 8.282 | .001 |
| 315.201 | 8.381 | -.003 | 315.200 | 8.341 | -.002 | 315.201 | 8.281 | -.000 |
| 315.200 | 8.381 | -.003 | 318.212 | 9.737 | -.003 | 315.201 | 8.281 | -.000 |
| 318.211 | 9.793 | .002 | 318.212 | 9.738 | -.002 | 318.213 | 9.652 | -.000 |
| 318.211 | 9.794 | .002 | 318.212 | 9.738 | -.002 | 318.213 | 9.653 | .001 |
| 318.211 | 9.793 | .001 | 323.189 | 12.489 | .002 | 318.212 | 9.654 | .003 |
| 323.194 | 12.569 | .002 | 323.189 | 12.489 | .001 | 323.195 | 12.349 | -.000 |
| 323.195 | 12.567 | -.000 | 323.188 | 12.489 | .002 | 323.194 | 12.346 | -.003 |
| 323.194 | 12.566 | -.001 | | | | 323.194 | 12.351 | .002 |



http://rcin.org.pl

Tablica E-1. (c.d.)

| mw6601 | | | mw6890 | | | mw7614 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 293.175 | 2.392 | .015* | 293.170 | 2.387 | .016* | 293.175 | 2.262 | .003 |
| 293.176 | 2.388 | .010 | 293.169 | 2.375 | .004 | 293.174 | 2.260 | .000 |
| 293.175 | 2.377 | -.001 | 293.169 | 2.371 | .000 | 293.174 | 2.262 | .002 |
| 293.175 | 2.373 | -.005 | 293.170 | 2.370 | -.001 | 298.198 | 3.024 | -.002 |
| 298.199 | 3.196 | -.002 | 293.169 | 2.370 | -.001 | 298.199 | 3.023 | -.003 |
| 298.200 | 3.198 | -.001 | 298.194 | 3.189 | .000 | 298.199 | 3.024 | -.001 |
| 298.199 | 3.198 | -.001 | 298.194 | 3.189 | .000 | 303.180 | 3.996 | -.000 |
| 303.180 | 4.243 | .000 | 298.196 | 3.188 | -.001 | 303.180 | 3.996 | -.000 |
| 303.180 | 4.243 | -.000 | 298.197 | 3.188 | -.001 | 303.180 | 3.996 | -.000 |
| 303.181 | 4.242 | -.001 | 303.175 | 4.228 | -.001 | 308.202 | 5.231 | .000 |
| 308.203 | 5.583 | .001 | 303.174 | 4.229 | -.000 | 308.202 | 5.229 | -.002 |
| 308.203 | 5.584 | .002 | 303.175 | 4.230 | .001 | 308.202 | 5.231 | -.000 |
| 308.203 | 5.583 | .001 | 308.196 | 5.562 | -.000 | 310.214 | 5.810 | .000 |
| 310.215 | 6.213 | .001 | 308.196 | 5.562 | -.000 | 310.214 | 5.812 | .002 |
| 310.215 | 6.214 | .002 | 308.197 | 5.561 | -.002 | 310.214 | 5.812 | .002 |
| 310.215 | 6.213 | .001 | 310.209 | 6.189 | -.001 | 311.217 | 6.115 | -.004 |
| 311.217 | 6.543 | -.005 | 310.209 | 6.188 | -.002 | 311.217 | 6.117 | -.001 |
| 311.217 | 6.547 | -.001 | 310.209 | 6.189 | -.001 | 311.217 | 6.118 | -.000 |
| 311.218 | 6.543 | -.005 | 311.210 | 6.526 | .002 | 312.218 | 6.441 | .001 |
| 312.219 | 6.900 | -.000 | 311.210 | 6.526 | .002 | 312.217 | 6.443 | .003 |
| 312.220 | 6.898 | -.001 | 311.211 | 6.527 | .002 | 312.217 | 6.440 | .000 |
| 312.219 | 6.898 | -.002 | 312.212 | 6.873 | -.001 | 313.189 | 6.765 | -.001 |
| 313.191 | 7.257 | .001 | 312.212 | 6.871 | -.003 | 313.189 | 6.764 | -.001 |
| 313.191 | 7.257 | .002 | 312.212 | 6.871 | -.003 | 313.189 | 6.766 | .001 |
| 313.191 | 7.256 | .000 | 313.184 | 7.230 | .001 | 315.199 | 7.485 | .001 |
| 315.200 | 8.041 | -.002 | 313.184 | 7.231 | .002 | 315.198 | 7.486 | .002 |
| 315.200 | 8.044 | .002 | 313.184 | 7.230 | .001 | 315.199 | 7.484 | .001 |
| 315.200 | 8.044 | .001 | 315.194 | 8.016 | .004 | 318.165 | 8.660 | -.001 |
| 318.210 | 9.361 | .003 | 315.193 | 8.014 | .002 | 318.166 | 8.661 | -.001 |
| 318.210 | 9.360 | .002 | 315.193 | 8.016 | .005 | 318.165 | 8.661 | .000 |
| 318.210 | 9.359 | .002 | 318.204 | 9.315 | -.005 | 323.193 | 11.015 | .000 |
| 323.193 | 11.936 | -.002 | 318.203 | 9.316 | -.003 | 323.193 | 11.015 | -.001 |
| 323.193 | 11.938 | -.000 | 318.204 | 9.318 | -.002 | 323.192 | 11.015 | .000 |
| 323.193 | 11.938 | -.000 | 323.185 | 11.889 | .004 | | | |
| | | | 323.185 | 11.884 | -.001 | | | |
| | | | 323.186 | 11.884 | -.001 | | | |



http://rcin.org.pl

Tablica E-1. (c.d.)

| mw8420 | | | mw8882 | | | 3-mopn | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 293.174 | 2.119 | -.002 | 293.174 | 1.836 | -.011 | 293.174 | .193 | .003 |
| 293.171 | 2.120 | -.000 | 293.175 | 1.837 | -.010 | 293.173 | .191 | .000 |
| 293.171 | 2.123 | .003 | 293.174 | 1.838 | -.009 | 293.173 | .190 | -.000 |
| 293.171 | 2.121 | .001 | 298.198 | 2.463 | .010 | 298.196 | .266 | .002 |
| 298.194 | 2.825 | .002 | 298.198 | 2.463 | .009 | 298.195 | .264 | .000 |
| 298.194 | 2.825 | .001 | 298.198 | 2.461 | .008 | 298.195 | .264 | .000 |
| 298.194 | 2.823 | -.001 | 303.181 | 3.217 | .005 | 303.175 | .361 | -.000 |
| 303.174 | 3.707 | -.002 | 303.181 | 3.214 | .002 | 303.175 | .360 | -.001 |
| 303.174 | 3.709 | .000 | 303.181 | 3.219 | .007 | 303.174 | .362 | .000 |
| 303.174 | 3.711 | .002 | 308.170 | 4.156 | -.003 | 308.195 | .489 | -.001 |
| 308.196 | 4.831 | .001 | 308.174 | 4.159 | -.001 | 308.195 | .489 | -.001 |
| 308.197 | 4.828 | -.002 | 308.176 | 4.162 | .002 | 308.195 | .489 | -.001 |
| 308.197 | 4.828 | -.002 | 310.215 | 4.610 | .001 | 313.181 | .655 | -.003 |
| 310.209 | 5.355 | .001 | 310.215 | 4.609 | -.001 | 313.181 | .656 | -.003 |
| 310.209 | 5.349 | -.005 | 310.215 | 4.609 | -.001 | 313.181 | .656 | -.003 |
| 310.209 | 5.349 | -.005 | 311.216 | 4.848 | .004 | 318.200 | .875 | -.001 |
| 311.210 | 5.630 | -.002 | 311.216 | 4.845 | .001 | 318.200 | .876 | -.001 |
| 311.210 | 5.630 | -.001 | 311.216 | 4.842 | -.002 | 318.201 | .876 | -.001 |
| 311.211 | 5.628 | -.004 | 312.217 | 5.087 | -.001 | 323.184 | 1.155 | .001 |
| 312.212 | 5.924 | .001 | 312.217 | 5.087 | -.001 | 323.184 | 1.154 | -.001 |
| 312.211 | 5.924 | .001 | 312.217 | 5.089 | .001 | 323.183 | 1.157 | .002 |
| 312.211 | 5.924 | .001 | 313.191 | 5.334 | -.002 | 328.199 | 1.520 | .010* |
| 313.182 | 6.215 | -.001 | 313.191 | 5.332 | -.004 | 328.199 | 1.518 | .008 |
| 313.182 | 6.215 | -.000 | 313.190 | 5.335 | -.001 | 328.199 | 1.516 | .006 |
| 313.182 | 6.216 | .001 | 315.201 | 5.877 | -.002 | 333.177 | 1.960 | .003 |
| 315.191 | 6.866 | .005 | 315.201 | 5.878 | -.001 | 333.177 | 1.960 | .003 |
| 315.191 | 6.867 | .005 | 315.200 | 5.877 | -.002 | 333.177 | 1.960 | .003 |
| 315.191 | 6.866 | .004 | 318.209 | 6.775 | -.002 | 293.174 | .198 | .008 |
| 318.202 | 7.936 | .001 | 318.208 | 6.775 | -.002 | 293.173 | .197 | .007 |
| 318.202 | 7.936 | .000 | 318.209 | 6.774 | -.003 | 293.172 | .201 | .010* |
| 318.202 | 7.935 | -.000 | 323.191 | 8.514 | .003 | 298.198 | .266 | .002 |
| 323.185 | 10.020 | -.002 | 323.191 | 8.513 | .002 | 298.198 | .267 | .003 |
| 323.184 | 10.021 | -.001 | 323.191 | 8.514 | .003 | 298.198 | .267 | .003 |
| 323.183 | 10.021 | -.001 | | | | 303.179 | .360 | -.001 |
| | | | | | | 303.179 | .360 | -.001 |
| | | | | | | 303.178 | .360 | -.002 |
| | | | | | | 308.201 | .490 | -.001 |
| | | | | | | 308.201 | .492 | .001 |
| | | | | | | 308.200 | .492 | .001 |
| | | | | | | 313.187 | .656 | -.003 |
| | | | | | | 313.187 | .656 | -.002 |
| | | | | | | 313.187 | .657 | -.002 |
| | | | | | | 318.205 | .874 | -.003 |
| | | | | | | 318.207 | .874 | -.003 |
| | | | | | | 318.207 | .879 | .002 |
| | | | | | | 323.190 | 1.150 | -.005 |
| | | | | | | 323.191 | 1.150 | -.005 |
| | | | | | | 323.190 | 1.151 | -.004 |



http://rcin.org.pl

Tablica E-1. (c.d.)

| mw8420 | mw8882 | 3-mopn |
|---|---|---|
| | | 328.208 1.509 -.002<br>328.208 1.510 -.001<br>328.207 1.511 -.000<br>333.189 1.958 .000<br>333.189 1.957 -.001<br>333.188 1.956 -.002<br>338.203 2.521 -.001<br>338.203 2.519 -.002<br>338.204 2.521 .000<br>343.203 3.220 -.000<br>343.203 3.219 -.001<br>343.202 3.218 -.002 |



http://rcin.org.pl

## ZAŁĄCZNIK F

Tablica F-1. podane na następnej i kolejnych stronach zawiera zestawienie najważniejszych układów dwuskładnikowych badanych pod kątem zjawisk w otoczeniu punktu krytycznego mieszalności. Przedstawione tutaj informacje nie stanowią kompletu bibliografii dla podanych układów do początku lat 90-tych, lecz stanowi obraz bogactwa zagadnień badanych w tej dziedzinie. W kolumnie 3 podane są temperatury krytyczne, które jak widać, stanowią raczej wąski zakres stwierdzonych eksperymentalnie CST dla dużo więcej układów dwuskładnikowych (Francis, 1963); wynika to z wymogów badań CST podanych we wstępie tej pracy. W kolumnie 4 podano identyfikatory własności badanych w okolicy tego punktu. Znaczenie ich jest następujące:

cpex - ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem;
cxc - krzywa współistnienia i związane z nią wykładniki $\alpha$ i $\beta$;
diff - współczynnik dyfuzji;
elect - własności elektryczne t.j. NDE czy efekt Kerra;
expan - oznaczanie współczynnika rozszerzalności termicznej;
gamm - rozpraszanie i dyfrakcja promieniowania gamma;
hex - entalpia mieszania;
nmr - badania za pomocą JRM;
nucl - badania krzywej spinodalnej;
refr - współczynnik refrakcji;
scat - badania rozpraszania światła;
sound - pochłanianie ultradźwięków;
visc - lepkość;
vex - nadmiarowa objętość mieszania, objętość molowa;
vle - pomiary prężności pary, ewaluacja $G^E$;
wett - zjawisko anomalnej zwilżalności;

W kolumnie 5 podane są numery odnośników, których lista podana jest bezpośrednio za tablicą F-1. Niektóre pozycje pokrywają się z wymienionymi w spisie literatury lecz ten system pozwala utrzymać niniejszy załącznik jako integralną całość.



http://rcin.org.pl

Tablica F-1.

| Nr | Układ | $T^c$/ K | Własn. | Literatura |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | Woda + 3-metoksypropionitryl | 311.143 | cxc<br>hex<br>vex<br>visc<br>vle | 58,93<br>93<br>58,59<br>59<br>93 |
| 2 | + eter izobutylowy glikolu etylenowego | 298.95 | cxc | 78 |
| 3 | + kwas izobutylowy (masłowy) | 299.536<br>318.05† | cpex<br>cxc<br><br>elect<br>hex<br>nucl<br>scat<br><br>vex<br>visc | 46,72,73<br>23,44,49,83<br>29,30<br>45<br>19<br>39,101,102<br>6,34,48,69,<br>104<br>24,47<br>44 |
| 4 | + 2,4-dwumetylopirydyna | 296.12 | vex | 99 |
| 5 | + 2,6-dwumetylopirydyna | 306.522 | cxc<br>nucl<br>scat<br>visc<br>wett | 35,37<br>51,84,92<br>64,71<br>35,91<br>74 |
| 6 | + tetrahydrofuran | 336.9 | cxc<br>vex<br>vle | 57<br>57<br>57 |
| 7 | + butanol-2 | | cxc | 9 |
| 8 | + trojetyloamina | 291.51 | cpex<br>cxc<br>diff<br>hex<br>refr<br>sound<br>vex<br>visc | 8<br>28,56<br>98<br>72,73<br>52<br>105<br>56,72,73<br>52,98 |
| 9 | + N,N-dwumetylobutyloamina | ≈313. | hex<br>vle | 118<br>118 |
| 10 | anilina + heksan | 330.05 | cxc<br>hex<br>vex | 112<br>112<br>112 |
| 11 | metanol + heksan | 315.55 | vle | 22,103 |



http://rcin.org.pl

Tablica F-1. (c.d.)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| 12 | metanol + cykloheksan | 318.624 | cxc<br><br>hex<br>scat | 1,33,41,50,<br>87,96<br>20,21<br>33,50 |
| 13 | + heptan | 323.88 | cpex<br>cxc | 46<br>88 |
| 14 | + dwusiarczek wegla | 307.431 | cxc | 70 |
| 15 | etanol + heksadekan | 325.25 | hex<br>vex<br>vle | 113<br>113<br>113 |
| 17 | nitrometan + dwusiarczek wegla | 335.133 | cxc | 28,32,102 |
| 18 | nitroetan + heksan | | cxc<br>hex | 68<br>89 |
| 19 | + 2-metylopentan | 299.85 | hex<br>vex | 36<br>36 |
| 20 | + 3-metylopentan | 299.65 | cxc<br>diff<br>scat<br>sound<br>vex<br>visc | 100<br>54<br>10,11,40<br>15,25<br>77<br>54,90 |
| 21 | + cykloheksan | 296.47 | hex<br>sound | 63<br>81 |
| 22 | + 2,2,3-trojmetylopentan | 303.18 | cxc<br>scat<br>sound | 5<br>106<br>62 |
| 23 | nitrobenzen + pentan | 297.16 | visc | 80 |
| 24 | + heksan | 293.11 | cxc<br>hex<br>scat<br>sound<br>visc | 12,89<br>68<br>79<br>62<br>18,65 |
| 25 | + cykloheksan | | scat | 79 |
| 26 | + heptan | 292.18 | gamm<br>visc | 2<br>18,80 |
| 27 | + 2,2,3-trojmetylopentan | 302.31 | sound | 43 |



http://rcin.org.pl

Tablica F-1. (c.d.)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| 28 | nitrotoluen + alkany | --- | elect | 94 |
| 29 | 2-nitrofenol + alkany | --- | cxc | 114 |
| 30 | 3-metoksypropionitryl + weglowodory C5 | --- | cxc | 109 |
| 31 | N-metylopirolidon + cyklooktan | 286.95 | cxc | 117 |
| 32 | N-metylopirolidon + nonan | 337.45 | cxc | 117 |
| 33 | 3-fenylopropanol-1 + heksan | 294.1 | elect | 60,75 |
| 34 | alkohol benzylowy + metylocykloheksan | 276.9 | elect | 76 |
| 35 | alkohol decylowy + acetonitryl | 297.10 | elect | 76 |
| 36 | + nitroetan | 295.00 | elect | 76 |
| 37 | + fenyloacetonitryl | 287.20 | elect | 76 |
| 38 | + ftalan dwumetylowy | 297.55 | elect | 76 |
| 39 | + dwuacetat etylenu | 291.6 | elect | 76 |
| 40 | + rozpuszczalniki polarne | --- | elect | 61 |
| 41 | acetonitryl + dwusiarczek węgla | 323.4 | cpex<br>cxc | 27<br>88 |
| 42 | + cykloheksan | | cxc<br>wett | 97<br>97 |
| 43 | 2-metoksyetanol + alkany | --- | cxc | 115 |
| 44 | anilina + cykloheksan | 302.65 | hex<br>nmr<br>visc | 68<br>3<br>16 |
| 45 | bezwodnik octowy + cykloheksan | 325.718 | cxc<br>expan | 32,88<br>66 |
| 46 | + heptan | 341.672 | cxc | 67,88 |
| 47 | chlorowcopochodne węglowodorów + weglowodory | | cxc<br>vle | 119<br>119 |
| 48 | perfluorometan + metan | 98.01 | vle | 85,86 |



http://rcin.org.pl

Tablica F-1. (c.d.)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| 49 | perfluoroheksan + heksan | 295.8 | cxc<br>vex | 4<br>7,26 |
| 50 | perfluoroheptan + heptan | | scat | 13 |
| 51 | + czterochlorek wegla | 330.84 | cxc | 42 |
| 52 | perfluorometylocykloheksan<br>+ metylocykloheksan | 319.28 | cxc<br>nucl<br>vex<br>vle | 38<br>38,39<br>53,111<br>38 |
| 53 | + alkany | --- | cxc | 116 |
| 54 | + czterochlorek węgla | 330.86 | cpex<br>cxc<br>scat<br>vex | 72,82<br>95,107<br>107<br>72 |
| 55 | perfluorobenzonitryl + cykloheksan | | vex | 55 |
| 56 | + 2,2,3-trojmetylopentan | 291.860 | expan<br>vex | 110<br>110 |
| 57 | perfluorocyclooxide<br>+ czterochlorek węgla | | scat | 14 |
| 58 | + heptan | | scat | 14 |
| 59 | polistyren + cykloheksan | 295.59 | cxc<br>expa<br>visc | 31<br>31<br>17 |
| 62 | + trans-dekalina | | hex<br>vex | 108<br>108 |

Literatura:


1. Aizpiri A.G.,Rubio R.G.,Diaz Pena .; J.Chem.Phys., 1989,**88**,1934
2. Alexandropulos N.G.; Phys.Lett.A, 1984,**100**,169
3. Anderson J.E.,Gerritz W.H.; J.Chem.Phys., 1970,**53**,2584
4. Bedford R.G.,Dunlap R.D.; J.Am.Chem.Soc. 1958,**80**,282
5. Beysens D., J.Chem.Phys.; 1979,**71**,2557
6. Beysens D.,Bourgon A.,Clametts P.; Phys.Rev.A, 1982,**26**,3589
7. Block T.E.,Judd N.T., McLure I.A.,Knobler C.M.,Scott R.L.; J.Phys. Chem., 1981,**85**,3282




http://rcin.org.pl

8. Bloemen E.,Thoen J.,Van Dael W.; J.Chem.Phys., 1980,**73**,4628

9. Bozdag O.,Lamb J.A.; J.Chem.Thermodyn., 1983,**15**,165

10. Burstyn H.C.,Sengers J.V.; Phys.Rev.A, 1983,**27**,1071

11. Chang R.F.,Burstyn H.,Sengers J.W.; Phys.Rev.A, 1979,**19**,866

12. Chen S-H.; Phys.Rev.A, 1983,**27**,1086

13. Chu B.; J.Am.Chem.Soc., 1964,**86**,3557

14. Chu B.; J.Phys.Chem., 1965,**69**,2329

15. Clerke E.A.; Phys.Rev.A, 1983,**27**,3140

16. D'Arrigo G.,Mistura L.,Tartaglia P.; J.Chem.Phys., 1977,**66**,80

17. Debye P.,Chu B.,Woermann D.; J.Polym.Sci.A, 1963,**1**,249

18. Dega-Dałkowska A.; Acta Phys.Polon.A, 1980,**58**,31

19. Draber E.,Woermann D.; Fluid Phase Equilib., 1989,**49**,211

20. Ewing M.B.,Johnson K.A.,McGlashan M.L.; J.Chem.Thermodyn., 1985,**17**,513

21. Ewing M.B.,Johnson K.A.,McGlashan M.L., J.Chem.Thermodyn., 1985,**18**,979

22. Ferguson J.B.; J.Phys.Chem., 1932,**36**,1123

23. Gansen P.,Janssen T.,Schoen W.,Woermann D.; Ber.Bunsenges.Phys. Chem., 1980,**84**,1149

24. Gansen P.,Woermann D.; Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 1984,**88**,626

25. Garland C.W.,Sanchez G.; J.Chem.Phys., 1983,**79**,3090

26. 199 Gaw W.J.,Scott R.L., J.Chem.Thermodyn., 1971,**3**,335

27. Govindarajan K.,Viswanathan K.,Gopal E.S.R.; J.Chem.Thermodyn., 1973,**5**,73

28. Green W.J., J.Chem.Eng.Data, 1979,**24**,92

29. Greer S.C.; Phys.Rev.A, 1976,**14**,1770

30. Greer S.C.; Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 1977,**81**,1079

31. Greer S.C.,Jacobs D.T.; J.Phys.Chem., 1980,**84**,2888

32. Greer S.C.,Das B.K.,Kumar A.,Gopal E.S.R.; J.Chem.Phys., 1983,**79**,4545

33. Guenoun P.,Gastand R.,Perrot F.,Beysens D.; Phys.Rev.A, 1987,**36**,4876

34. Gulari E.,Chu B.,Woermann D.; J.Chem.Phys., 1980,**73**,2480

35. Gulari E.,Collins A.F.,Schmidt R.L.,Pings C.J.; J.Chem.Phys. 1972,**56**,6169

36. Handa Y.P.,Knobler C.M.,Scott R.L.; J.Chem.Thermodyn., 1977,**9**,451

37. Handschy M.A.,Mockler R.C.,O'Sullivan W.J.; Chem.Phys.Lett., 1980,**76**,172

38. Heady R.B.,Cahan J.W.; J.Chem.Phys., 1973,**58**,896

39. Howland R.G.,Wong N-C.,Knobler C.M.; J.Chem.Phys., 1980,**73**,522

40. Ishida Y.,Hazada Y.; Japan J.Appl.Phys., 1980,**19**,1563



http://rcin.org.pl

41. Jacobs D.T.,Anthony D.J.,Mockler R.C.,O'Sullivan W.J.; Chem.Phys., 1977,**20**,219

42. Jacobs D.T.; J.Phys.Chem., 1982,**86**,1895

43. Jaschull G.,Dunker H.,Woermann D., Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 1984,**88**,630

44. Kalbskof B.,Woermann D.,Chu B.,Gulari I.; J.Chem.Phys.,1981,**74**,5842

45. Kim M.W.,Chou Y-C.,Goldburg W.I.,Kumar A.; Phys.Rev.A, 1980,**22**,2139

46. Klein H.,Woermann D.; Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 1975,**79**,1180

47. Klein H.,Woermann D.; Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 1977,**81**,1081

48. Knobler C.M.,Wong N-C.; J.Phys.Chem., 1981,**85**,1972

49. Knobler C.M.,Scott R.L.; J.Chem.Phys., 1982,**76**,2606

50. Kopelman R.B.,Gammon R.W.,Moldover M.R.; Phys.Rev.A, 1984,**29**,2048

51. Krishnamurthy S.,Goldburg W.I.; Phys.Rev.A, 1980,**22**,2147

52. Krivokhizha S.V.,Lugovaya B.A.,Charkov L.L.; Opt.Spectroscopia, 1984,**56**,381

53. Kumaran M.K.; J.Chem.Thermodyn., 1981,**13**,789

54. Leister H.M.,Allegra J.C.,Allen G.F.; J.Chem.Phys., 1969,**51**,3701

55. Leong C.Y.,Jones D.E.,Fenby D.V.; J.Chem.Thermodyn. 1974,**6**,609

56. Letcher T.M.,Spitieri W.; J.Chem.Thermodyn., 1983,**15**,965

57. Leycek P.; J.Chem.Thermodyn., 1975,**7**,927

58. Łuszczyk M.; J.Chem.Thermodyn., 1988,**20**,29

59. Łuszczyk M.,Stryjek R.; Bull.Pol.Acad.Sci., 1978,**26**,459

60. Majgier-Baranowska H.; Chem.Phys.Lett., 1980,**73**,362

61. Majgier-Baranowska H.,Pyżuk W.,Jeule W.,Zioło J.; J.Chem.Eng.Data, 1981,**26**,51

62. Manukharov Yu.,S.; Akust.Spektrosk.,Kvant.Akust., 1978,str.245

63. Marsh K.N.,Rogers H.; J.Chem.Thermodyn., 1989,**21**,211

64. Mayer W.,Woermann D.; J.Phys.Chem., 1980,**92**,2036

65. Miyake Y.,Izumi Y.,Kono R.; Phys.Rev.A, 1977,**15**,2065

66. Nagarajan N.; J.Chem.Thermodyn., 1980,**12**,907

67. Nagarajan N.,Kumar A.,Gopal E.S.R.,Greer S.C.; J.Phys.Chem., 1980,**84**,2803

68. Nicolaides G.L.,Eckert C.A.; J.Chem.Eng.Data, 1978,**23**,152

69. Oswald V.,Belkoura L.,Jungk M.,Woermann D.; Ber.Bunsenges.Phys. Chem. 1984,**88**,635

70. Oswald V.,Woermann D.; Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 1983,**87**,654

71. Pancirov R.,Brunberg H.; J.Am.Chem.Soc., 1964,**86**,3562

72. Pelger M.,Klein H.,Woermann D.; Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 1981,**85**,356

73. Pelger M.,Klein H.,Woermann D.; J.Chem.Phys., 1981,**74**,2505

74. Pohl D.W.,Goldburg W.I.; Phys.Rev.Lett. 1982,**48**,1111



http://rcin.org.pl

75. Pyżuk W.,Majgier-Baranowska H.; Chem.Phys.Lett., 1979,**63**,184

76. Pyżuk W.,Majgier-Baranowska H.,Zioło J.; Acta Phys.Polon.A, 1980,**58**,659

77. Reeder J.,Block T.E.,Knobler C.M.; J.Chem.Thermodyn., 1976,**8**,133

78. Rudd F.P.,Widom B.; J.Chem.Phys., 1960,**33**,1816

79. Sabirov L.M.; Akust.Spektrosk.,Kvant.Akust., 1978,str,230

80. Sada E.,Takahashi K.,Hamada M.; J.Chem.Eng.Data, 1977,**22**,279

81. Sanchez G.,Garland C.W.; J.Chem.Phys., 1983,**79**,3100

82. Schmidt H.,Jura G.,Hildebrandt J.H.; J.Phys.Chem., 1959,**63**,297

83. Schneider R.,Belkoura L., Schalten J.,Woermann D.,Chu B.; Phys.Rev. B, 1980,**22**,5507

84. Schwartz A.J.,Krishnamurthy S.,Goldburg W.I.;, Phys.Rev.A, 1980,**21**,1313

85. Simon M.,Knobler C.M.; J.Chem.Thermodyn., 1971,**3**,657

86. Simon M.,Fanin A.A.,Knobler C.M.; Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 1972,**76**,321

87. Singh R.R.,Van Hook W.A.; J.Chem.Phys., 1987,**87**,6097

88. Sivaraman A.,Tiwaru M.K., Jyothi S.,Gopal E.S.R.; Ber.Bunsenges. Phys.Chem., 1980,**84**,196

89. Snyder R.B.,Eckert C.A.; J.Chem.Eng.Data, 1973,**18**,282

90. Stein A.,Allegra J.C.,Allen G.F.; J.Chem.Phys., 1971,**55**,4265

91. Stein A.,Davidson S.J.,Allegra J.C.,Allen G.F.; J.Chem.Phys., 1972,**56**,6164

92. Strey R.,Wagner J.,Woermann D.; Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 1982,**86**,306

93. Stryjek R.,Rogalski M.,Treszczanowicz T.,Łuszczyk M.; Bull.Pol. Acad.Sci., 1978,**26**,327

94. Śliwińska-Bartkowiak M.; Pozn.Tow.P.N.,Prace Komisji F.D.R., 1977,**9**,39

95. Thompson D.R., Rice O.K.; J.Am.Chem.Soc., 1964,**86**,3547

96. Tveekrem J.L., Jacobs D.T.; Phys.Rev.A, 1983,**27**,2773

97. Vani V.,Guha S.,Gopal E.S.R.,Madhusudana R.; Phys.Lett.A, 1984,**99**,441

98. Vitagliano V.,Saratorio R.,Chiaravalle E.,Ortona O.; J.Chem.Eng. Data, 1980,**25**,121

99. Widom B.,Khoshla M.P.; J.Chem.Soc.Faraday Trans.I 1980,**76**,2043

100. Wims A.M.,McIntre D.,Hynne F.; J.Chem.Phys., 1969,**50**,616

101. Woermann D.,Sarholz W.; Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 1965,**69**,319

102. Woermann D.; Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 1976,**80**,958

103. Wolff H.,Hoppel H.E.; Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 1968,**72**,710

104. Wong N-C.,Knobler C.M.; Phys.Rev.A, 1981,**24**,3204

105. Yun S.S.; J.Chem.Phys., 1970,**52**,5200



http://rcin.org.pl

106. Zelczer G.,Beysens D.; J.Chem.Phys., 1980,**72**,348

107. Zimm B.H.; J.Phys.Coll.Chem., 1950,**54**,1360

108. Macromol.Chem., 1977,**178**,1819

109. Łuszczyk M.,Stryjek R.; Bull.Pol.Acad.Sci., 1984,**32**,371

110. Miller B.C.,Clerke E.A., Greer S.C.; J.Phys.Chem., 1983,**87**,1063

111. Kumaran M.K.,McGlashan M.L.; Aust.J.Chem., 1980,**33**,1909

112. Keyes D.B.,Hildebrandt J.H.; J.Am.Chem.Soc., 1917,**39**,2126

113. French H.T.,Richards A.,Stokes R.H.; J.Chem.Thermodyn., 1979,**11**,671

114. Książczak A.,Jodzewicz W.; Pol.J.Chem., 1981,**55**,1889

115. Bijl H.,De Loos Th.W.,Lichtenthaler R.N.; Fluid Phase Equil., 1983,**14**,157

116. Hurle R.H.,Toczylkin L.,Young C.L.; J.Chem.Soc.,Faraday Trans.2, 1977,**73**,618

117. Bittrich H.J.,Feix G.,Lempe D.,Reinhardt K.; Fluid Phase Equil., 1989,**51**,161

118. Davison R.R.,Smith W.N.; Chem.Eng.Sci., 1969,**24**,1589

119. Croll I.M.,Scott R.L.; J.Phys.Chem. 1964,**68**,3853

Instytut Chemii Fizycznej • P.A.N. • Biblioteka

B 297/92



http://rcin.org.pl

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN
F-B.297/1992
60000000000682

http://rcin.org.pl